No. 12 (Contribution A. No. 20)

December 1955

OCT 1956
LIBRARY
POFI
FISH & WILDLIFE
SERVICE

BULLETIN
OF
TOKAI REGIONAL
FISHERIES RESEARCH LABORATORY

FISHERIES AGENCY

水　産　廳

東海區水產研究所研究報告

第 12 号

東 海 区 水 産 研 究 所

東京都中央区月島西河岸通 12—2

昭 和 30 年 12 月

TOKAI REGIONAL FISHERIES RESEARCH LABORATORY
TSUKISHIMA, TOKYO, JAPAN

水産動物油の榮養價に関する研究

金田　尙志・石井清之助
酒井　壽惠・荒井　君枝

STUDIES ON THE NUTRITIVE VALUE OF MARINE ANIMAL OILS

BY
TAKASHI KANEDA, HISAE SAKAI,
SEINOSUKE ISHII and KIMIE ARAI

水産庁　東海区水産研究所
東　　京
TOKAI REGIONAL FISHERIES RESEARCH LABORATORY
TOKYO, JAPAN

Digitized by the Internet Archive
in 2025

https://archive.org/details/bulletin-tokai-regional-fisheries-research-laboratory_1955-12_12

水産動物油の栄養価に関する研究

STUDIES ON THE NUTRITIVE VALUE OF MARINE ANIMAL OILS

金田尚志，酒井寿恵，石井清之助，荒井君枝

Takashi KANEDA, Hisae SAKAI, Seinosuke ISHII and Kimie ARAI

(Tokai Regional Fisheries Research Laboratory)

目　　次

CONTENTS

第1章　緒　論 Section 1. Introduction 5

第2章　高度不飽和酸の栄養価及び毒性の本態に関する研究
Section 2. Studies on the Nutritive Value or Toxicity of Highly Unsaturated Fatty Acids 9

第Ⅰ節　高度不飽和酸の栄養価について
Chapter Ⅰ. Nutritive value of highly unsaturated fatty acids 9

1. 純高度不飽和酸の栄養価測定
Nutritive value of genuine highly unsaturated acids 11

○供試エステルの調製
Preparation of ethyl ester of highly unsaturated acids 11

○動物試験法　Feeding procedures 11

○動物試験結果　Results of feeding experiments 12

2. 高度不飽和酸自仂酸化物の毒性
Toxicity of autoxidized highly unsaturated fatty acids 12

3. アマニ油液体酸エチル自仂酸化物より有毒成分の分離
Fractionation of toxic products from autoxidized ester of liquid acids of linseed oil 14

4. 高度不飽和酸エチル重合物投与試験
Feeding records of polymerized ester of highly unsaturated acids 16

5. 不飽和酸自仂酸化物から過酸化物を除いたものの栄養価
Feeding record of peroxide-free products of autoxidized unsaturated acids 17

6. 不飽和酸自仂酸化物に含まれる過酸化物のマウスに対する致死量
Lethal dose of peroxide oxygen in autoxidized unsaturated fatty acids to mice 18

7. リノール酸エチル・エステル自仂酸化物の毒性
Toxicity of autoxidized ester of linoleic acid 18

8. オレイン酸エチル・エステル自仂酸化物の毒性の程度
Toxicity of autoxidized ester of oleic acid 19

9. 不飽和酸自仂酸化物毒に対するフラビン効果の有無
Relation between the toxicity of autoxidized unsaturated acids and the contents of riboflavin in basal diet……20
10. サンマ油及びアマニ油の栄養価
Nutritive value of saury oil and linseed oil……20
11. 高度不飽和酸部分水添物の栄養価
Nutritive value of partially reduced products of highly unsaturated fatty acids……21
12. 考 察 Discussion……22
第Ⅱ節 不飽和酸自仂酸化物毒の発生経路の究明
Chapter Ⅱ. Pathological studies to the toxicity of autoxidized unsaturated fatty acids……23
1. 不飽和酸自仂酸化物を投与した白鼠の内臓所見
Observations of viscera of rats which were fed with the autoxidized fatty acids……25
2. 自仂酸化物よりの H_2O_2 生成量
Amount of H_2O_2 produced from autoxidized unsaturated acids when dil. HCl was added……25
3. 不飽和酸自仂酸化物を投与した白鼠の肝臓及び筋肉中の過酸化物量
Peroxide value of fats separated from liver and muscle of rats which were fed with autoxidized unsaturated acids……25
4. 高度不飽和酸自仂酸化物を投与し，斃死寸前となつたマウスの肝臓カタラーゼの作用力
Catalase factor of liver of mice which were fed with autoxidized unsaturated acids……25
5. 白鼠肝臓より分離したミトコンドリアに対する高度不飽和酸自仂酸化物の影響
Effect of autoxidized unsaturated acids to mitochondria of rats…26
6. 考 察 Discussion……26
第Ⅲ節 第2章における摘要 Chapter Ⅲ. Summary of the section……26
第3章 干物油及び魚粉油の栄養価及び毒性について
Section 3. Studies on the Nutritive Value or Toxicity of Oils of Salted-Dried Fishes and Fish-Meal……29
第Ⅰ節 干物油の栄養価及び毒性
Chapter Ⅰ. Nutritive value or toxicity of oils of salted-dried fishes……29
○供試油 Preparation of sample oils……29
1. サンマ干物油投与結果 Feeding record of oil of salted-dried saury……30
2. ニシン干物油投与結果 Feeding record of oil of salted-dried herring…31
3. サバ干物油投与結果 Feeding record of oil of salted-dried mackerel…31
4. 考 察 Discussion……31
5. 摘 要 Summary of the chapter……32
○供試油 Preparation of sample oil……32
第Ⅱ節 魚粉油の栄養価 Chapter Ⅱ. Nutritive value of oil of fish meal……32
第4章 不飽和度低き魚油及びサメ類肝油の養栄価について
Section 4. Studies on the Nutritive Value of Fish Oils and Shark Liver

Oils with Low Iodine Value ……34
第Ⅰ節 アブラガレイ及びアブラボウズ体油の栄養価
Chapter Ⅰ. Nutritive value of oils of arrow-toothed halibut and black cod……34
第Ⅱ節 板鰓類肝油の栄養価
Chapter Ⅱ. Nutritive value of liver oils of *Elasmobranchii* ……36
1. 供試油 Preparation of sample oils ……36
2. ココノホシギンザメ肝油の栄養価
Nutritive value of liver oil of *Chimaera barbouri* ……36
3. ヒラガシラ, クロコザメ, アブラザメ肝油の栄養価
Nutritive value of liver oils of ground shark, dog fish, and *Etmopterus* sp.. ……38
4. アカエイ, カスザメ, オシザメ, シュモクザメ, オナガザメ, ゾウザメ肝油の栄養価
Nutritive value of liver oils of sting ray, angel shark, hammerhead shark, thresher shark, goblin shark, and *Pseudotriakis acrages*……38
5. 考 察 Discussion ……39
第Ⅲ節 摘 要 Chapter Ⅲ. Summary of the section……40
第5章 水産動物油に含まれる各種成分の栄養価及び毒性に関する研究
Section 5. Studies on the Nutritive Value or Toxicity of Unsaponifiable Matters in Marine Animal Oils……41
第Ⅰ節 バチル及びセラキル・アルコールの栄養価
Chapter 1. Nutritive value of batyl or selacyl alcohols ……41
1. 供試品 Preparation of samples……41
2. バチル及びセラキル・アルコールを投与した白鼠の体各部油脂の性状
Properties of fats of rats which were fed with batyl or selacyl alcohols ……42
3. ココノホシギンザメ肝油分子蒸溜物の投与結果
Feeding record of molecular distillated liver oil of *Chimaera barbouri* ……42
第Ⅱ節 スクワレンの毒性について Chapter Ⅱ. Toxicity of squalene ……44
第Ⅲ節 高級アルコールと脂肪酸のエステルの毒性について
Chapter Ⅲ. Toxicity of ester of fatty acids with higher alcohols……48
1. オレイル・アルコール及びオレイル・オレエート投与結果
Feeding records of oleyl alcohol and oleyl oleate……50
2. オレイル・アルコール水添物投与結果
Feeding records of reduced products of oleyl oleate……51
3. セチル・オレエート, オレイル・ステアレート及びオレイル・オレエート部分水添物投与結果
Feeding records of cetyl oleate, oleyl stearate and partially reduced products of oleyl oleate ……51
4. 考 察 Discussion……53
5. 摘 要 Summary of the chapter……53

第6章　水産動物油の食用化について
Section 6. Studies on the Utilization of Marine Animal Oils ……55
第Ⅰ節　水産動物油の半硬化による食用化
Chapter Ⅰ. Preparation of edible oils from marine animal oils by slight reduction ……55
1. 硬化イワシ油の栄養価　Nutritive value of hardened sardine oil ……55
2. 硬化イワシ油中に含まれる各種脂肪酸の栄養価
Nutritive value of component fatty acids of hardened sardine oil ……56
3. ナガス硬化油の栄養価　Nutritive value of hardened fin whale oil ……58
第Ⅱ節　水産動物油の重合による食用化
Chapter Ⅱ. Preparation of edible oils from marine animal oils by polymerization ……60
1. 重合イワシ油の栄養価　Nutritive value of polymerized sardine oil ……61
2. 触媒差によるイワシ重合油の栄養価の差異
Difference in nutritive value of polymerized sardine oils by various catalytic agents ……64
3. アブラザメ重合肝油の栄養価
Nutritive value of polymerized dog fish liver oil ……66
4. ナガス重合油の栄養価　Nutritive value of polymerized fin whale oil ……67
5. 考　察　Discussion ……69
第7章　総　括　Section 7. General Summary ……70
英文抄録　English synopsis ……72

第1章 緒 論 Section 1. Introduction

高等動物が生活現象を続ける場合，蛋白質，無機質，ビタミン類等の保全素及び炭水化物，油脂の如き熱量素なくしては長期間生存し得ないことは当然である。ただし，これ等の栄養素のうち，油脂のみはこれを殆んど摂取せず炭水化物及び蛋白質のみをカロリー源としても支障が起らぬことはよく知られている。しかし少量で多くの熱量を生ずる油脂を炭水化物の代りに可及的多く摂取することは国民栄養上望ましい。

油脂は熱量素としての栄養価を有する以外に種類によつては必須脂肪酸あるいは脂溶性ビタミン類を含むため保全素としての価値を有するものもある。即ち，厳密にいえば，油脂の栄養価は熱量素としての価値及び保全素としての効果の二つに大別して論ずべき性質のものである。

また油脂の栄養価を検討する際，含有不鹸化物の熱量素としての価値ないし毒性の有無も調べる必要があり，これは特に水産動物油の場合大きな問題となる。即ち陸上動植物油の不鹸化物含量は一般に僅少であるが，水産動物油には含量多きものがあり，とくにサメ肝油中には不鹸化物量 90 % に及ぶものさえある。そのため水産動物油の栄養価を論ずる際は不鹸化物について検討する必要を生ずる。

本報告は油脂の熱量素としての栄養価を主として追求し，さらにこれを水産動物油に結びつけつつ発展を計り，水産動物油食用化の一助にせんとしたものである。

従来報告されている油脂の熱量素としての栄養価のうち，水産動物油と密接な関係をもつ不飽和酸の栄養価に対する研究結果によれば，不飽和酸は不飽和度の増大に伴い栄養価が低下するとされ，魚油は高度不飽和酸を含むため栄養価が低く，あるものは毒性を呈すとされていた。

筆者等は魚油食用化の見地から不飽和酸の栄養価とくに高度不飽和酸の毒性を検討した結果，従来の不飽和酸の栄養価に関する見解には誤りがある点を認めた。

即ち不飽和酸は二重結合数の増加に伴い飛躍的に酸化され易くなるため，従来の報告は程度の差こそあれ酸化された不飽和酸の栄養価を測定し，これを未酸化不飽和酸の栄養価として呈示していた疑いが多分にあるように思われた。

筆者等は未変化不飽和酸の間には従来信ぜられている程の栄養価の差異はなく，従つて魚油においても酸化物を生成しておらなければ無毒であり，しかもかなりの栄養価を有するであろうと予想しこの予想を証明すべく各種の試験を試みた。

グリセライドないしその構成脂肪酸類の熱量素としての価値については既に尾崎の詳細な研究がある[1]。同氏の行つた数多くの試験のうち天然に存在する脂肪酸及びそのグリセライドの栄養価に関する部分を挙げてみると，まずオレイン酸の栄養価は最も高く，ラウリン，ミリスチン，カプリル，カプリン等比較的低分子の飽和酸これに次ぎ，このあとにリノール酸が位し，ステアリン酸及びリノレン酸等は一段劣るとした。さらにイワシ酸に至つては飼料中 5 % の添加で供試白鼠は斃死すると述べている。また吉田[2]は高度不飽和酸について試験を行い，アブラツノザメ肝油より得た高度不飽和酸は有毒であるとし，この毒性は多量のフラビンを同時に投与することにより消失するとした。

また末吉[3]の研究によればアマニ油を長期間白鼠に連続投与すると，試験の初期は良好な成長を示しているが，日数の経過とともに体重は減じだすと述べ，これはアマニ油中の不飽和酸に起因すると結論している。また鈴木[4]や上野[5]等は飼料中にタラ肝油を 2 % 以上添加すると毒性が現れるが，この毒性は肝油を硬化することにより消失せしめ得ることを見出し，高橋[6]，川上等[7]はこの肝油毒は肝油中に含まれる高度不飽和酸に起因し，その毒性の本態は高度不飽和酸中に存在する多数の二重結合のためとした。この結果は広く一般に信じこまれ，その後この問題についてはあまり研究されなかつた。

一方諸外国においては魚油毒の問題はそれほど探究されず，高度不飽和酸については，主としてアラキドン酸の必須脂肪酸（ビタミンF）としての効果が追求されている。

以上の結果より現在の油脂栄養化学においては，天然に存在する脂肪酸ないしそのグリセライドのカロリー源としての栄養価は，炭素数の極度に少ない一部のものを除き，二重結合数及び炭素数の増加に伴い低下するとされている。即ち，脂肪酸の栄養価には脂肪酸の種類によりかなりの差が認められるというのである。

この定説を飽和酸と不飽和酸に分けて考える時，炭素数の多い飽和酸ないしそのグリセライドの場合は融点が高い故，食下しても体内で融けにくく，そのため消化吸収が劣ることは当然考えられる。しかるに不飽和酸においては融点による影響は殆んど考えられない。また二重結合の多い不飽和酸は高等動物の内臓諸器官に常成分として必ず含まれているし，これが体内における酸化も二重結合数多い故に円滑を欠いたり，毒性を呈するとは考えにくい。

事実吾々は日常盛んに有毒とされる高度不飽和酸を含んだ魚を食べているが，未だかつて，魚油の毒性に基づく障害を受けたという例を聞かぬ。しかし，魚油を用いて動物試験を行つてみると，確かにあまり栄養価が高いとはいえない。

そこで筆者等は魚油が毒性を有するのは魚油そのものが毒なのではなく，その酸化生成体が毒なのだろうと思い，酸化生成体を含まぬ如き油ならば決して毒性が現れぬだろうと考え，これを証明せんとした。

この筆者等の考えを裏付けるものに従来報告されている Rancid lard に関する研究がある。即ちラードが酸敗すると栄養価が低下し，さらに各種のビタミン類とくにビオチン欠乏を起し易いことが知られており，これは酸敗油を食下した白鼠の腸内においてビオチンを合成し得ないためとされている[8]。

従来の魚油ないし高度不飽和酸の動物試験方法は魚体より分けた試料を瓶中に貯え，その栄養価を測定したものと思われるが，このような取扱い方法を以てしては二重結合数の多い脂肪酸では酸化されてしまう恐れがあり得る。実際高度不飽和酸を着色瓶に入れ，開栓のたびに炭酸ガスを注入しても数日後にはかなりの酸化物を生じている。そこで出来るかぎり精製した高度不飽和酸を用い，これをドライアイスをつめた魔法瓶に貯蔵し，極力酸化を防ぎつゝ動物試験を行つてみた。またこの際高度不飽和酸の毒性は多量のフラビンを同時に投与することにより消失するといわれている処から，フラビンの量は白鼠の最少必要量とされている程度に止め可及的実験誤差を生ぜぬ如く留意した。

従来の報告によればイワシ油を1日1g程度白鼠に連続投与すると有毒とされていたが，このうちの高度不飽和酸量はせいぜい0.1～0.15g程度である。しかし従来の説ではかくの如き少量な高度不飽和酸が魚油毒の本態となつているというのであつた。そこでその4～5倍に当る高度不飽和酸を連続40日投与してみたが，白鼠には何ら毒性は現われず体重は増加し，良好な成長を遂げた。一方その酸化生成物を与えてみると白鼠に烈しい毒性が認められ，何れも数日にして死亡した。

この結果は高度不飽和酸許りではなく，不飽和度の低いオレイン酸の如きものでもある程度酸化が進んだ段階では全く同一の結果となることが判つた。また純リノール酸についても同一の結果を得た。

前述の如く木吉はアマニ油の栄養価は時間の経過と共に低下すると述べているが，これは同氏の用いた試料が次第に酸化された為であろうと思い，アマニ油を用い注意深く追試した結果では4ケ月の試験にかかわらず白鼠は順調な発育を遂げた。

以上の結果からして，従来信じられていた魚油毒ないし高度不飽和酸毒とはその酸化生成物であることを認めたのだが，その後各種の試験を行つた結果，不飽和酸々化生成物のうち過酸化物の毒性が最も強いことを突きとめた。

即ち従来の高度不飽和酸ないし木吉のアマニ油の試験は過酸化物を含んだ試料を試験に使つたものと考えれば，すべての説明はつくことになる。また吉田のいう高度不飽和酸毒に対するフラビン

効果と筆者等の得た結果とを併せ考える時，高度不飽和酸自仂酸化物の毒性がフラビンにより防止されるようにも思われる。そこで多量のフラビンを与えて見たが，その効果は全く認められなかつた。このことは吉田の行つた試験の試料が比較的軽度の酸化物でそれ程強い毒性が無かつたのではないかと考えられる。

次にこの過酸化物の示す毒性の原因を突きとめるため各種の試験を行つた処，体内に吸収された過酸化物はそのままの型で体の各部に蓄積されること，及び細胞組織ないし酵素系にも作用することを認め，その結果，過酸化物の毒性は直接体組織を犯すと共に，酵素系をも破壊するように思われた。

以上の結果よりすれば最初に述べた筆者等の予想は妥当であると思う。即ち動植物油中に一般に存在する不飽和酸は炭素数，二重結合数が異つても栄養価はそれ程変らないといえよう。事実サンマ油を用いて過酸化物を生ぜぬ如く注意して試験を行つてみると全く毒性は現れず，対照として用いたトリオレインを主成分とする茶油に劣らぬ値が得られた。

不飽和酸自仂酸化生成物中の過酸化物が猛毒を有するという事実を実際問題に移して考えてみると，水産乾製品中に含まれる油脂が注目される。

そこでサンマ，ニシン，サバ等を用いて干物を作り，油を分離して動物試験を行つた処，サンマ干物油はかなりの毒性を示した。本干物油は干物製造時及び干物貯蔵中に過酸化物を生じ，しかもその量は生干し程度の時最も多いことを認めた。一方，ニシン干物より分離した油は酸化されにくく，従つてその栄養価も殆んど低下しなかつた。また魚粉より脂質を分離し，その栄養価を検討した処，魚粉油はある程度貯蔵すると過酸化物が消失するため毒性を呈することはないがその栄養価は低いことを認めた。

次に水産動物油の特殊成分ともいえる二，三の高級アルコール類及びスクワレン等について試験を行つてみた。

サメ類肝油は一般魚油と異り各種の不鹸化物を含んでいることは外山[9]の研究により古くから明らかとされている。即ちサメ肝油にはスクワレンの如き炭化水素やバチル，セラキル，キミル・アルコール等を含むものがあることが知られているが，このうちスクワレンが毒性を有することは既に桜井[10]等により明らかとされている。しかしその毒性発生原因については全く不明である。またバチル，セラキル・アルコール等についても，その栄養価ないし毒性の有無は不明であつたので，これ等アルコール類や炭化水素の栄養価ないし毒性の有無について検討した。

その結果スクワレンを給与した白鼠の毛，皮，肉，腸管等には炭化水素が蓄積されることを認めた。またアルコールに関しては毒性は無いが，極めて栄養価低いことを見出した。

有歯鯨類にはオレイル・オレエート，セチル・オレエートの如き高級アルコールと脂肪酸のエステルが存在している。これ等の栄養価ないし毒性については染川[11]が詳細な試験を行つているが，同氏の結果によればオレイル・アルコールは白鼠に毒性を与えるが，皮脂漏症は生じない。ところが，オレイル・オレエートにすると皮脂漏症にかかる。一方セチル・オレエートやオレイル・パルミネート等は皮脂漏症にはならぬとし，このことから染川は皮脂漏症になるにはエステル結合の両側に一ケづつの二重結合が必ず存在する形でなくてはならぬと結論した。

しかるに筆者等の行つた試験結果では，高級アルコールの脂肪酸エステルは二重結合の有無にかかわらずみな皮脂漏症を生じ，染川の得た結果とは異つた。

また皮脂漏症にかかつた白鼠の内臓ないし筋肉中には多量の不鹸化物が蓄積されることを認め，これが皮脂漏症発生の直接原因となる如く思われた。

以上の研究の結果マッコウ鯨油ないしスクワレンを含むサメ肝油以外の水産動物油の栄養価は未酸化のものであればかならずしも低くないことを認めた。

本邦における水産動物油の生産状況は第1表に示すごとく大略 62000 トンに及んでいる。このうち南氷洋産鯨油が 42900 トンを占め，この量は本年以降さらに増加する見込である。一方一般魚油の生産は戦前にくらべ，著しく減少したがサメ油，イカ油のように魚種によつてはかなり増加

したものもある。

第 1 表 昭和 28 年度水産動物油生産額 (Metric Tons)
Table 1. Total amounts of marine animal oil production in Japan. 1953

イワシ油	Sardine oil	1,372		
ニシン油	Herring oil	1,758		
サメ油	Shark liver oil	1,880		
スケトウ油	Alaska-pollack liver oil	2,975	南氷洋産	
ホッケ油	Atka mackerel oil	798	Whale oil obtained from Antarctic	Ocean
カレイ油	Flatfish oil	1,144	マッコウ油 Sperm whale oil	5,415
クジラ油	Whale oil	2,371	ナガス油 Fin whale oil	37,540
海獣油	Other mamalian oil	26		
その他（イカ油を含む）				
Other oil (Includ. Calamary oil)		7,168		
		+) 19,492		+) 42,955
	総計 Total	62,447		

これ等水産動物油の利用状況を見ると，まず，その大半を占める鯨油のうち，マッコウ油は中性洗剤原料として消費されている。また，ナガス及びシロナガスの混合油は一部西独への輸出に当てられるほかは，主としてマーガリン原料とされ，残りは石鹸原料とされている。一方一般魚油は硬化油として石鹸原料とされたり，下等なマーガリン用にふりむけられ，サメ肝油の如きは栄養価の点を考慮することなく薩摩揚げ用の油に混和されている。

そこでこれ等の水産動物油を食用化する際，栄養価を低下せしめぬ条件を筆者等の得た結果より求めてみると，それは油を可及的酸化されにくい形に直すということである。

従来鯨油，カレイ油等は硬化油とし食用に向けられているが，これ等加工品が原油に較べ栄養価高いのは原油中の高度不飽和酸の消失によるとされていた。しかし，筆者等の得た結果によれば，硬化油の栄養価が高いのは，硬化により，自仂酸化されにくい油となつたためと考えられる。

硬化油は液状食用油に較べ利用法がかなり制限され，しかも製造に際し，稍もすると硬くし過ぎるため飽和酸量が多くなり，従つて栄養価が低下しやすい。

そこで筆者等は水産動物油を部分的に水素添加し，半硬化油を製造した。

この油は硬化油に較べかなり沃素価が高いが，自仂酸化に対してかなり安定であり従つて栄養価も高くでた。

また重合油を作り，沃素価を下げ，酸化に対して安定たものを作つてみた処，重合油も製造法の如何によつてはかなり栄養価の高いものとなし得た。

しかし水産動物油を食用化するためには，栄養価の点許りでなく，臭いとか味も良くしなくてはならない。上記の試製品はこれ等の点においてなお完全とはいい難い。但し，本研究の結果栄養価の点については酸化され難いような安定した油を作れば良いということが判つた故，今後研究を続ければ，味や臭いの良いものも作り得るのではないかと考える。

文　献

(1) 尾崎準一：農化，**2**，10，845（大 15） **3**，977，1201（昭 2） **8**，1286（昭 7）
(2) 吉田正信：農化，**13**，120（昭 12）
(3) 末吉雄治：栄養と食糧，**6**，89（1953）
(4) 鈴木梅太郎：東化，**41**，331（大 9）
(5) 上野誠一：工化，**30**，378（昭 2） **31**，393（昭 3） **34**，353（昭 6）
(6) 高橋克巳：日化，**43**，201（大 11）
(7) 川上行蔵：理研彙，**13**，1547（昭 9）
(8) H. Ruscff and T. Hanson : Arch. Sci. Physiol. **2**, 313 (1948)
(9) 外山修之：東工試報，**22**，179（1927）
(10) 桜井芳人，増原泰三：食研報，**7**，107（1952）
(11) E. Somekawa : Sci. Papers, Inst. Phys. Chem. Res. **21**, 149 (1933) **35**, 121 (1938) **38**, 304, 497 (1941) **39**, 313, 410 (1942) **42**, 67, 72 (1947) **44**, 74 (1949)

第 2 章　高度不飽和酸の栄養価及び毒性の本態に関する研究

Section 2. Studies on the Nutritive Value or Toxicity of Highly Unsaturated Fatty Acids

第 I 節　高度不飽和酸の栄養価について

Chapter I. Nutritive value of highly unsaturated fatty acids

緒論に述べた如く，従来の油脂の栄養価に対する定説を修正し，水産動物油の食用化の基礎知識を得んと次の如き試験を行つた。

即ち，不飽和酸は二重結合数を増加してもそれ程栄養価が低下せぬとする筆者等の考えを証明するため，試料として最も不飽和度の高い高度不飽和酸を選んだ。しかしてこれが新鮮な魚体内に存する場合の如く酸化されておらぬ状態のものを製し，白鼠に給与し，その毒性及び栄養価を検討した。即ち，イワシ油よりソーダ塩アセトン法を用いて高度不飽和酸部を分離し，エチル・エステル* とした。これを減圧蒸溜に附し，沃素価 370 を示す溜分をとり，本溜分中に存在する微量の酸化生成体をアルミナを用いて除去し供試高度不飽和酸とした。

本試料を試験期間中酸化を避ける為ドライアイスを詰めた魔法瓶中に貯蔵し，必要量のみをこれより取出し白鼠に給与した。本試験中白鼠は高度不飽和酸エチルを全く嫌悪せずよく食下し，その体重増加は対照として用いたオレイン酸にさほど劣らず，パルミチン酸を上廻る値が得られた。

なおこの試験を行う際，従来の報告によれば，高度不飽和酸の毒性は多量の酵母を与えることにより消失するといわれている処から，酵母の影響を避ける為，ビタミン類は何れも結晶を用い，特にフラビンについては白鼠の最低必要量とされる程度を与えた。

かくの如く少量のビタミン類添加のもとに行つた試験にかかわらず得られた結果は従来の高度不飽和酸の試験結果とは全く異つている。即ち，従来の報告は投与試料の精製が不充分であつたか，あるいは精製を充分に行つても試験中に試料を酸化させてしまい，これを未変化試料として白鼠に給与していた疑いが多分に生じた。

そこで，緒論でも述べた如く高度不飽和酸毒とは高度不飽和酸の自仂酸化生成物と考え，上記高度不飽和酸を室温に放置し，自仂酸化を行わしめ，これを試料として動物試験を行つた処，果して本自仂酸化物は極めて烈しい毒性を示し，白鼠の口辺，四肢及び肛門のまわりの毛は著しく脱毛し，何れも斃死した。

この試験の結果，従来信じられていた高度不飽和酸の毒性は高度不飽和酸そのものの毒性ではなく，その自仂酸化生成物らしく思われた。またこの結果は高度不飽和酸ばかりとは限らず，不飽和酸全部についていえるのではないかと考えた。即ち，不飽和酸はその二重結合数に応じて，自仂酸化を受ける程度に差があるが，ある程度酸化されたものは，たとえ二重結合数が高度不飽和酸より少い場合でも同様の毒性を示すだろうと予想した。

この考え方を証明する為，アマニ油より分離した液体酸のエチル・エステルを用い，高度不飽和酸同様自仂酸化せしめて動物試験を行つた処，予期した如く，酸化生成物投与群は高度不飽和酸の場合と同様の症状を呈し，白鼠は何れも斃死した。

そこで，次にこれ等不飽和酸の自仂酸化生成物中に生ずる毒性の本態を突きとめようと試みた。

不飽和酸を自仂酸化させる場合，酸化があまり進んでおらぬ初期の段階では不飽和酸の全部が酸化物に変る訳ではなく，もとの不飽和酸が未変化の儘かなり残存する。

* 本研究に用いた脂肪酸は何れもエチル・エステルとしたが，これは COOH 基の影響を避けるためである。

このような軽度酸化物から自仂酸化生成物を分離する方法としては，今迄に幾つかの報告があるが，最近のものを分類して挙げてみると，まず Privett[1] 等は Skellysolve F とアルコールを用いて分離を行い，Chang[2] 等は Skellysolve F とエーテルとの混合比を変えて分離を試みている。また Atherton[3] 等はシリカゲルを用いるクロマトグラフにより分離を行い，更に数年来尿素附加物による分離法が Catravas[4]，Coleman[5]，Swern[6] 等により報告されている。このほか向流分配法による分離も行われている[7]。

そこで筆者等もこれ等の方法を用いて，アマニ油液体酸自仂酸化物の分離を試みた。即ち，まず Privett 等の行つた方法に従い，石油エーテルと 85% 酒精を用いて分離を試みた。ところが酸化生成物の大部分はアルコールに可溶となるが，多少は石油エーテル可溶部にも残る。また動物試験により毒性の程度を調べると両者とも白鼠に対し有毒であつた　即ち，この方法は不飽和酸自仂酸化生成物を濃縮しその性質を調べるには有効だが，筆者等の望む完全に有毒な部分の分離には役立たぬことになる。そこで Atherton 等の行つたシリカゲルを用いるクロマトを試みたが，シリカゲルに吸着されぬ部分にも多少有毒成分が入りこみ，不成功に終つた。但し，シリカゲルの代りにアルミナを用いると，無毒部分の分離は可能となる。しかるに，アルミナに吸着された有毒部分を完全に溶出せしめるのは困難で，各種の溶剤を用いても完全には回収し得ない。しかも処理の途中で試料がさらに酸化してしまう恐れが多分にあつた。

そこで尿素附加物による分離を試みたところ試料の 75% は尿素附加物を作り，動物試験の結果は全く無毒であつた。一方附加物を作らぬ部分の毒性は極めて強く，白鼠は何れも斃死した。

尿素附加物を作る無毒部分は，未変化不飽和酸及び比較的低分子の重合体，アルデヒド等を含むが，過酸化物及び共軛酸量は僅かである。一方附加物を作らぬ部分はアルデヒドの存在は僅かであるが，過酸化物価は高く，共軛酸を多く含み，分子量もやゝ大きい。

この結果から，自仂酸化生成物の一つであるアルデヒドはたいして毒性を示さず，毒性の本態は側鎖を有する脂肪酸，ラクトン，重合物，共軛酸，過酸化物ということになる。

不飽和酸が重合する場合，低温と高温とでは重合物の性質が異り，低温の場合には過酸化物価は高くなるが，高温ではあまり高くならぬことが既に認められているが[3]，筆者等も同様の結果を得た。そこで高度不飽和酸を高温で重合させ，その沃素価を有毒な低温自仂酸物と同程度まで下げて動物試験を行つてみると，毒性は全く現れず，白鼠はよく成長する。この結果から過酸化物を含まぬ重合体はたとえ分子量が増大しても無毒なことが判る。

また共軛二重結合を含む化合物には有毒なものが知られているが，筆者等の取扱つた不飽和酸低温酸化物も，自仂酸化の結果，6% 程度の共軛酸を生じている　これは白鼠 1 日 1 匹当り 0.03 g の共軛酸を与えることになるが，試みに桐油を用い共軛酸をこの 5 倍ぐらい与えてみたが白鼠に毒性は殆んど現れぬ。このことから共軛構造は不飽和酸毒の主成分とは考えられぬことになる。

これ等の結果から，酸化生成物中に生ずる毒性の本態は側鎖を有する脂肪酸か，ラクトン，或いは過酸化物に帰せざるを得ない。

事実尿素附加物を作らぬ部分は分子量が原脂肪酸より多少増大するにもかかわらず鹸化価は大きくなり，アルコール性苛性カリにより切れ易いような形の側鎖か，或いはラクトンを分子中に含むように思われる。

そこで，此等化合物の毒性の有無はひとまずおき，酸化生成物の毒の本態を過酸化物構造として実験を進めてみた。即ち，もしも過酸化物構造が毒性の主原因であるとすると，自仂酸化生成物から過酸化物を除いたものは毒性が全くないか，あるいはごく微弱となる筈である。そこで過酸化物定量の際と同一の方法[8] を用い，沃度カリ及び氷醋酸を酸化生成物に加えて，過酸化物構造の大部分を除き，毒性の程度を調べた処，予想の如く毒性は問題とならぬほど弱まり，白鼠には多少下痢は起すのもいるが，斃死せず，長く生存した。同様の試験を高度不飽和酸自仂酸化物についても行つたが全く同様の結果が得られた。

以上の結果から不飽和酸の自仂酸化生成物中最も毒性の強いものは過酸化物であることを確認し

た。但しこの過酸化物が如何なる構造を持つかは未だ明らかではない。しかし氷醋の存在において沃度カリを加えると，沃度を遊離せしめる如き過酸化物構造であることは確かである。

またこの結果より，従来信じられていた不飽和酸は二重結合数及び炭素数を増すにつれ栄養価が低下するという考えには相当検討の余地があるように思われた　即ち，不飽和酸の間に見られた栄養価の差異は実は純粋な不飽和酸そのものの栄養価の違いではなく，自仂酸化を受け易いものは，試験方法の如何によつては栄養価低しとされがちであるといえる

なお筆者は不飽和酸自仂酸化物中に生ずる過酸化物のマウスに対する致死量（LD_{50}）を求めた処，マウス 1 kg に対し Total Peroxide Oxygen として大略 278 mg 程度で，供試マウスの半数を死亡せしめることを知つた。但しオレイン酸エチル自仂酸化物の場合は高度不飽和酸々化物と同一量の過酸化物を投与すると烈しいセボレヤ症状を呈するが，死亡数が少く，供試マウスの半数を死亡せしめるには高度不飽和酸酸化物の大約 1.5 倍量の過酸化物を必要とした。またリノール酸エチル自仂酸化物の場合も同様な傾向が認められた。

これ等の点を考慮すると前記致死量はやゝ少なすぎるともいえる。即ち高度不飽和酸自仂酸化物の場合は，自仂酸化の結果，過酸化物以外に各種の酸化物を生じ，これ等が過酸化物の毒性に多少加担していると思われ，過酸化物のみの毒性は 278 mg より幾分多くなる疑いがある。

なお不飽和酸そのものの栄養価はたとえ二重結合数が多くても決して悪くはなく，その自仂酸化物中に生成した過酸化物が主たる毒性を示すことが確認され，魚油毒の本態が明らかとなつた処から，酸化していないサンマ油及びアマニ油を用いて試験した処，白鼠は良好な成長を遂げた。

また高度不飽和酸を部分水添したものを作り，さほど保存法に留意せず試験を行つた処，本試料の沃素価はオレイン酸よりもかなり高いに拘わらず白鼠は順調な成長を遂げ対照として用いたオレイン酸に変らぬ値を示した。

即ち，本結果によつても不飽和酸は分子中の不安定な二重結合が消失しておれば自仂酸化に対し安定であり，従来行われた試験法でも栄養価が高く出ることが判る。

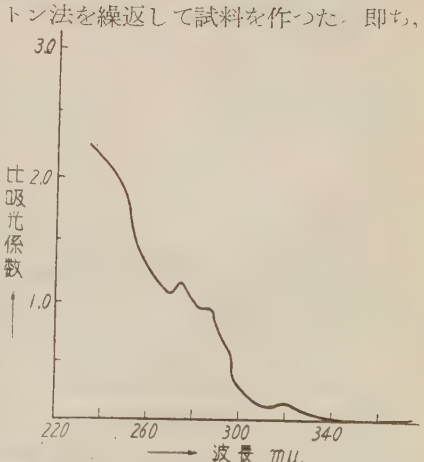
以上は本節の大要であるが以下実験について記す。

1. 純高度不飽和酸の栄養価測定　Nutrititve value of genuine highly unsaturated acids

○供試エステルの調製　Preparation of ethyl ester of highly unsaturated acids

高度不飽和酸エチル　従来高度不飽和酸の製法としては Bromination による方法が広く行われているが，この方法は異性体を生成し易く，従つて製した高度不飽和酸が魚体内に含まれる場合とは異つてしまうため採用し得ない。そこでソーダ塩アセトン法を繰返して試料を作つた。即ち，マイワシから煮取で分取したイワシ油を出発油とし，常法により混合脂肪酸を作り，これに 10 倍量のアセトンを加えて −15°C に一夜放置し，析出する固体酸を濾別し，ソーダ塩アセトン法を 2 回繰返し，アセトンは炭酸ガスを吹込みつゝ減圧のもとに除去し，更に不鹸化物を除き，粗高度不飽和酸を得た。

これを塩酸触媒のもとにエチル・エステルとし，真空蒸溜を行い，沃素価 370 の溜分をとり，これを更に精製のため 10 倍量の石油エーテルに溶かしアルミナを用いてクロマトグラフを行つた。かくして得た試料は無色無臭の液体でベックマン・スペクトル・フォトメーターによる紫外部の吸収曲線は第 1 図の如くで，自仂酸化生成物の混在は極めて僅かである。



第 1 図　高度不飽和酸エチル吸収曲線
Fig. 1.　Absorption curve of ethyl ester of highly unsaturated fatty acids

○動物試験法　Feeding procedures

白鼠を用い制限食による成長試験によつた。即ち，体重 80 g 前後の白鼠に第 3 表の如き基本飼料を 1 日一匹当り 9.5 g 給与し，体重略ゝ恒量となつた，後試料油 0.5 g を添加し以後 40 日間

の体重増加を測定すると共に白鼠の状態を観察した。

第 2 表 供試エステルの一般性状
Table 2. Properties of ethyl ester of highly unsaturated fatty acids.

			共軛酸	Conjugated acids (%)	
沃素価	Iodine Value	370.27	ディエン	Diene	0.5
鹸化価	Sap. Value	162.55	トリエン	Triene	0
過酸化物価	Peroxide Value (M.M./Kg.)	5	テトラエン	Tetraene	0

(過酸化物の定量は Lea[1] の方法，共軛酸は Am. Oil Chem. Soc. Official and Tentative Method : Cd 7−48 により算出した。)

第 3 表 飼料組成
Table 3. Composition of diets.

Amount	%	ビタミン類 Vitamins		飼料 100 g 中の mg Amount (mg./100 g. diets)
精製白米粉 Polished rice powder	83	ビタミン A	Vitamin A	80 (u.s.p.u)
		トコフェロール	Tocopherol	3
		チアミン	Thiamine	0.125
脱脂カゼイン Casein (ether extracted)	10	リボフラビン	Ribcflavin	0.1
		ピリドキシン	Pyridoxine	0.1
		パントテン酸	Panthothenic acid	1
マ氏塩 McCollum salts mixture	3	ニコチン酸	Niacin	1.5
		コリン	Choline	100
		イノシトール	Inositol	200
供試エステル Sample lipides	5	p-アミノ安息香酸	p-Aminobenzcic acid	0.5
		ビタミン B_{12}	Vitamin B_{12}	0.0015

○動物試験結果 Results of feeding experiments

前記試料を用い動物試験を行つた結果は次表の如くである。

第 4 表 動物試験結果 (♂)
Table 4. Feeding records.
(10 月 1 日～11 月 10 日, Period : From Oct. 1 to Nov. 10, 1954)

供試油 Type of fat fed	41 日間における体重 (g) Body weight gained in 41 days 開始時 Initial	終了時 Last day	増加量 Gained	増加の平均 (g) Mean weigt gained
無添加 None (Fat-free basal)	102	115	13	16
	116	135	19	
オレイン酸エチル (対照) Oleic acid (control)	109	147	38	35
	85	112	27	
	110	150	40	
高度不飽和酸エチル Ethyl ester of highly unsaturated fatty acids	107	143	36	30
	116	143	27	
	105	132	27	

本結果によれば，可及的酸化を防いだ高度不飽和酸を投与した白鼠には聊かも毒性は現れず，白鼠は試料をよく食下し，かなりの成長を示した。

2. 高度不飽和酸自働酸化物の毒性 Toxicity of autoxidized highly unsaturated fatty acids

純高度不飽和酸は無毒であり，しかも栄養価を有することを認めた故，次に純高度不飽和酸エチルをシヤーレに入れ 4 mm 程度の薄層とし，室温に放置して酸化せしめたものを用い動物試験を行つてみた。供試エステルの性状は第 5 表の如くである。

本試料を用い動物試験を行つた結果は第 6 表の如くである。

本結果を見るに未酸化高度不飽和酸を与えたものは前試験同様の結果が得られ，対照として用いたパルミチン酸エチルを上廻る値となつた。一方自働酸化物は烈しい毒性を示し，白鼠は何れも 1 週間以内に死亡した。(14 頁写真参照)

また試験中 2 週間にわたり毎日糞を集め，消化率を調べた処，純高度不飽和酸のそれはオレイン酸にさほど劣らなかつた。但し，高度不飽和酸投与群の糞中粗脂肪の沃素価はかなり高かつた。(第7表)

第 5 表 供試エステル一般性状
Table 5. Properties of ethyl ester of fatty acids used in the experiments.

供試エステル Sample ester	N_D^{40}	沃素価 Iodine Value	鹸化価 Sap. Value	不鹸化物 (%) Unsap. Matter
オレイン酸エチル (対照) Ethyl ester of oleic acid (control)	1.4440	82.76	184.25	——
パルミチン酸エチル (〃) Ethyl ester of palmitic acid	1.4348	0	196.20	——
高度不飽和酸エチル Ethyl ester of highly unsaturated acids	1.4798	328.34	173.06	痕跡 Trace
(原高度不飽和酸) (Original highly unsaturated acids)		(353.87)		
同自仂酸化物 Autoxidized products of above acids	1.4854	285.74	171.20	痕跡 Trace

第 6 表 動物試験結果
Table 6. Feeding records.
(12 月 9 日～31 日, Period : From Dec. 9 to 31, 1952)

供試エステル Sample ester	系統* Brood series	性別 Sex	23 日間における体重 (g) Body weight gained in 23 days 開始時 Initial	終了時 Last day	増加量 Gained	同平均 (g) Mean weigt gained
無添加 None (Fat-free basal)	F	♂	117	121	4	5.2
	G	♂	90	99	9	
	H	♂	106	111	5	
	H	♂	108	115	3	
オレイン酸エチル (対照) Ethyl ester of oleic acids (Control)	F	♂	118	141	23	21.5
	G	♀	102	124	22	
	H	♀	103	122	19	
	H	♂	118	140	22	
パルミチン酸エチル (対照) Ethyl ester of palmitic acids (Control)	F	♂	118	133	15	13.5
	G	♀	80	92	12	
	G	♂	100	113	13	
	H	♀	112	124	12	
高度不飽和酸エチル Ethyl ester of highly unsatd. acids	F	♀	97	119	22	19.2
	G	♀	95	115	20	
	G	♂	98	116	18	
	H	♀	99	116	17	
同自動酸化物 Autoxidized products of above acids	F	♀	96	90	−6 (死亡 4 日目) Died on 4 th day	
	G	♀	97	90	−7 (死亡 7 日目) Died on 7 th day	
	G	♂	98	92	−6 (死亡 6 日目) Died on 6 th day	
	H	♀	108	100	−8 (死亡 7 日目) Died on 7 th day	

* 同符号は同腹を示す

第 7 表 高度不飽和酸エチルの消化率
Table 7. Analytical results of feces extracted in two weeks.

供試エステル Type of fat fed	白鼠の匹数 No. of rats	エステル投与量 Total fats consumed (g)	糞中粗脂肪量 Total fat recovered from feces (g)	糞中粗脂肪 Total fat recovered from faces (%)	糞中に見出される未吸収エステル Unabsorbed fat from feces (g)	消化率 Coefficient of digestibility (%)	糞中粗脂肪の沃素価 Iodine value of fecal fat
無添加 Fat-free basal	4	—	1.04	2.31	—	—	59.81
オレイン酸エチル Et-ester of oleic acids (Control)	4	28	1.99	4.52	0.95	96.59	74.92
高度不飽和酸エチル Et-ester of highly unsatd. fatty acids	4	28	2.63	6.79	1.59	94.31	160.75

第 2 図 高度不飽和酸自仂酸化物を投与した白鼠
Fig. 2. A test rat fed with autoxidized ester of highly unsaturated fatty acids

また高度不飽和酸を与えると多量の酵母を必要とするといわれていることから，試験終了後直ちに白鼠を屠殺し，肝臓中のビタミン B_1 及び B_2 量をパラアミノ・アセトフェノン法及びリボフラビン螢光法により定量し，何らかの関係を見出そうと試みたが対照として用いたオレイン酸との間に大なる差異を見出さなかつた。

第 8 表 白鼠肝臓中のビタミンB量 (γ/100 g)
Table 8. Vitamin B contents in the livers after feeding experiments.

供試エステル Type of fat fed	B_1	B_2
オレイン酸エチル (対照) Ethyl ester of oleic acid (Control)	171	614
高度不飽和酸エチル Ethyl ester of highly unsatd. acids	160	634

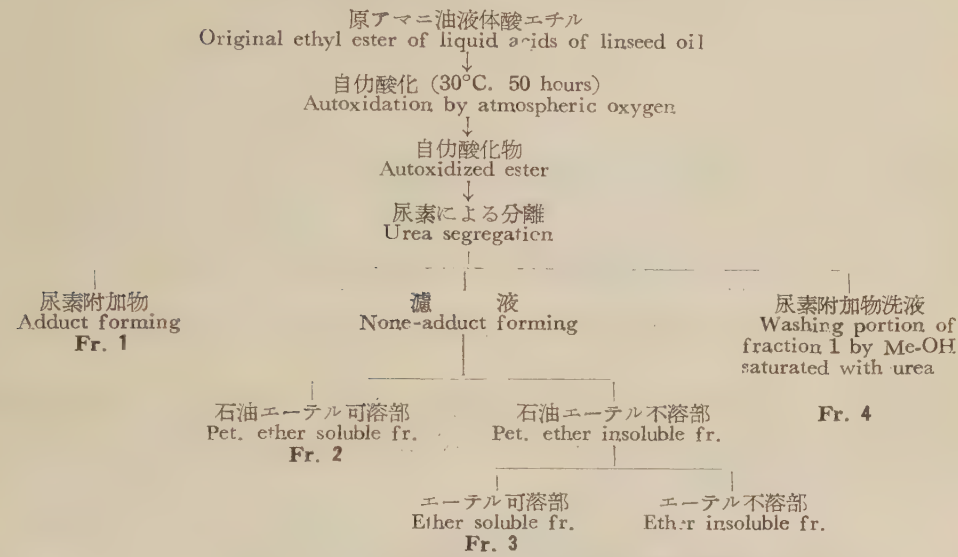
3. アマニ油液体酸エチル自働酸化物より有毒成分の分離 Fractionation of toxic products from autoxidized ester of liquid acids of linseed oil

予備試験によりアマニ油液体酸自仂酸化生成物が高度不飽和酸自仂酸化生成物同様の毒性を示すことを認めたので，その有毒成分の分離を試みた。即ち，常法により製したアマニ油混合脂肪酸に5倍量のアセトンを加え −15°C に一夜放置し，析出する固体酸を濾別し，アセトンを減圧のもとに除いた後，エチル・エステルとし，更に真空蒸溜を行つたものを高度不飽和酸の精製の場合と同様アルミナを用いてクロマトグラフを行い出発油とした。本エステルを 3 mm 程度の厚さにシャーレに流し，30°C の恒温器中に放置し自仂酸化せしめた。

本自仂酸化物 100 g をとり，これを尿素 700 g を溶かした無水メタノール 11 中に投入し，50°C でよく均質化せしめた後一夜放置し，尿素附加物を濾別した（第9表第1区分)。濾液は水を加えてメタノールを 85 % まで稀釈し石油エーテルを用いて抽出を繰りかえし，石油エーテル可溶部を分別した（第2区分)。第2区分を除いたメタノール溶液はさらにエーテルで抽出を行つた（第3区分)。なお尿素附加物は尿素飽和冷メタノールで十分洗滌した（洗滌液は第4区分とする)。

第10表に示す如く尿素附加物を作る第1区分は過酸化物，共軛酸の含量少く，原アマニ油液体酸及びそれが多少重合したものより成る如く思われる。また尿素附加物を作らぬ第 2—3 区分は多量の過酸化物を含み，二重結合の移動により共軛酸を生じている。なお第3区分はアルデヒドを含んでいない。

第 9 表 尿素附加物によるアマニ油液体酸自仂酸化物の分離
Table 9. Diagram showir g scope of fractionation of autoxidized liquid acids of linseed oil by urea adduct formation.



第 10 表 アマニ油液体酸エチル自仂酸化物尿素処理各区分の性状
Table 10. Analysis of the samples used in the experiments.

試料油 Sample ester	得量 Yield (%)	酸価 Acid Value	鹸化価 Sap. Value	沃素価 Iodine Value	過酸化物価 Peroxide Value (M.M./Kg)	分子量 Mol. Wt.	クライス・テスト Kreis Test	共軛酸 Cnnjugated acids (%) ディエン Diene	トリエン Triene	テトラエン Tetraene
原アマニ油液体酸エチル Original ethyl ester of liquid acids of linseed oil	—	0	176.01	160.28	0	—	—	4.97	0	—
同自仂酸化物 Autoxidized esters of above acids	—	6.47	184.85	137.45	409	—	⊕	6.07	0.08	0
第 1 区分 Fraction 1	74.9	3.58	177.30	143.44	33	331	⊕	1.01	0	—
第 2 区分 Fraction 2	6.1	14.86	213.20	116.43	1216	352	⊕	30.15	0	0
第 3 区分 Fraction 3	11.9	3.83	242.97	77.53	1585	354	⊖	17.63	0.69	—
第 4 区分 Fraction 4	3.7	—	223.43	106.91	1203	—	—	—	—	—

(計 Total 96.6)

上記各区分を自仂酸化物中に含まれた量に応じ 0.2～0.4 g 投与し試験を行つた。なお試料は少量の為 Tween 85 の 5 %溶液に溶解せしめたものを使用した。得たる結果は次表の如くである。

第 11 表 アマニ油液体酸自仂酸化物投与結果
Table 11. Feeding records of autoxidized ester of linseed oil.
(3 月 16 日～4 月 5 日, Period : From Mar. 16 to April 5, 1954)

供試油 Type of fat fed	系統 Brood series	性別 Sex	体重 Body weight (g) 試験開始時 Initial	死亡又は終了時 Last day	生存日数 State of mortality
アマニ油液体酸自仂酸化物 Autoxidized ester of linseed oil 0.5 g	C	♀	49	40	死亡 4 日目 Died on 4th day
	C	♀	41	30	〃 3 日目 Died on 3rd day
	A	♀	39	44	〃 3 日目 Died on 3rd day
	A	♂	38	37	〃 7 日目 Died on 7th day
第 1 区分 Fr. 1 0.4 g	C	♀	46	56	生存 20 日以上 Survived over 20 days
	C	♀	48	64	
	A	♂	51	79	

第 2 区 分 Fr. 2 0.2 g	C	♀	46	46	死亡 2 日目	Died on 2nd day
	C	♀	39	39	〃 〃	〃 〃
	A	♂	53	53	〃 〃	〃 〃
第 3 区 分 Fr. 3 0.2 g	C	♀	48	48	死亡 2 日目	Died on 2nd day
	C	♀	46	46	〃 〃	〃 〃
	A	♀	48	43	〃 6 日目	Died on 6th day
	A	♂	52	52	〃 2 日目	Died on 2nd day

本結果を見るにアマニ油液体酸自仂酸化物は高度不飽和酸の時と同様の毒性を示し，白鼠は何れも斃死した。一方酸化物中 75 % を占める未変化液体酸（第 1 区分）は全く毒性を示さなかつた。また尿素附加物を作らぬ第 2 ～第 3 区分は 1 日 1 匹当り 0.2 g の投与により何れも烈しい下痢症状を呈し，白鼠は 6 日以内に死亡した。

4. 高度不飽和酸エチル重合物投与試験 Feeding record of polymerized ester of highly unsaturated acids

高度不飽和酸自仂酸化物中に生ずる重合物の栄養価ないし毒性の有無を見る為，純高度不飽和酸エチルに酸性白土を触媒として 2 % 加え，120°C に 6 時間重合せしめた。

得たる重合物の性状は次表の如くである。

第 12 表 高度不飽和酸エチル重合物の性状

Table 12. Properties of polymerized ester of highly unsaturated fatty acids.

	N_D^{40}	沃素価 Iodine value	鹸化価 Sap. value	過酸化物価 Peroxide value (M.M./Kg.)
オレイン酸エチル（対照） Ethyl ester of oleic acid (Control)	1.4440	82.70	184.25	—
原高度不飽和酸エチル Original ester of highly unsaturated acids	1.4846	348.79	158.14	5
同重合物（120°C, CO_2 中 6 時間加熱） Polymerized ester of above acids	1.4854	310.62	156.23	31

第 13 表 高度不飽和酸重合エステルの動物試験結果

Table 13. Feeding record of polymerized ester of highly unsaturated acids.

（4 月 16 日—5 月 1 日，Period : April 16 to May 1, 1954）

供試油 Type of fat fed	性別 Sex	15 日間の増加体重 Body weight gained in 15 days (g)	同平均 Mean weight gained (g)
無添加（対照） None (Fat-free basal)	♀	8	8
	♀	8	
オレイン酸エチル（対照） Ethyl ester of oleic acid (Control) 0.5 g	♀	16	13
	♀	10	
原高度不飽和酸エチル Original ethyl ester of highly unsaturated acids 0.5 g	♀	19	17.5
	♂	17	
	♀	16	
	♀	18	
同重合エステル Polymerized ester of above acids 0.5 g	♀	20	18.5
	♀	17	
	♀	19	

本結果を見るに従来の試験で毒性を示した自仂酸化物と同程度まで沃素価を下げた高度不飽和酸エチル重合体は聊かも毒性を示さぬことを認めた。即ち本結果により多少分子量が増しても，過酸化物含量の少い不飽和酸は毒性を示さぬことを知つた。

さらに桐油を用い共軛酸の呈する毒性の程度を調べたが，アマニ油不飽和酸自仂酸化物中に含まれる程度では問題とするに足らぬことを知つた。

5. 不飽和酸自働酸化物から過酸化物を除いたものの栄養価

Feeding record of peroxide-free products of autoxidized unsaturated acids

以上の結果からして，不飽和酸自仂酸化生成物中もっとも毒性の強い構造は過酸化物構造であろうと推定した。この推定を確認するためアマニ油液体酸自仂酸化物を過酸化物価定量と同一方法により処理し，果して毒性が消失するか否かを調べた。

即ち，アマニ油液体酸自仂酸化物にクロロフォルム・氷酢（1：2）混液 20 倍量を加え，供試エステルと同重量の沃度カリを投入し，CO_2 ガス中で加温し，遊離沃度を除き，残存する沃度をチオ硫酸ソーダ液で除去した後十分水洗し，減圧のもとにクロロフォルムを除去した。得たる試料の性状及び動物試験の結果は次表の如くである。

第 14 表 過酸化物を除いたアマニ油液体酸自仂酸化物の性状
Table 14. Properties of peroxide-free products from autoxidized liquid acids of linseed oil.

	沃素価 Iodine value	鹸化価 Sap. value	過酸化物価 Peroxide value (M.M./Kg.)
原アマニ油液体酸自仂酸化物 Original autoxidized liquid ester of linseed oil	137.45	184.85	415
同過酸化物を除いたもの Peroxide-free products of above acids	136.28	——	45

第 15 表 動物試験結果
Table 15. Feeding records of peroxide-free products of autoxidized linseed ester.
（3 月 26 日～4 月 15 日，Period : Mar. 26 to April 15, 1954）

供試油 Type of fat fed	性別 Sex	体重 Body weight (g) 試験開始時 Initial	体重 Body weight (g) 死亡又は終了時 Last day	生存日数 State of mortality
原アマニ油液体酸自仂酸化物 Autoxidized liquid ester of linseed oil 0.5 g	♀	50	50	死亡 2 日目 Died on 2nd day
	♂	61	61	〃 3 〃 Died on 3rd day
	♀	89	64	〃 11 〃 Died on 11th day
同過酸化物を除いたもの Peroxide-free products of above acids 0.5 g	♂	53	55	生存 3 週間以上 Survived over 3 weeks
	♀	50	50	〃 〃 〃 〃
	♀	91	100	〃 〃 〃 〃

本結果が高度不飽和酸の場合にも適用し得るや否やを知るため，高度不飽和酸自仂酸化物について試験し，次表に示すごとく全く同一の結果を得た。

第 16 表 高度不飽和酸自仂酸化物及び過酸化物を除いたものの性状
Table 16. Properties of autoxidized highly unsaturated fatty acids and peroxide-free products of the acids.

	沃素価 Iodine value	鹸化価 Sap. value	過酸化物価 Peroxide V. (M.M./Kg)	共軛酸 Conjugated acids (%) ディエン Diene	トリエン Triene	テトラエン Tetraene
原高度不飽和酸エチル Ethyl ester of original highly unsaturated acids	320.57	151.79	14			
同自仂酸化物 Autoxidized ester of highly unsaturated acids	291.00	179.87	485	7.3	0	0
過酸化物を除いたもの Peroxide-free products of above acids	301.04	170.64	33	7.25	0.43	4.63

第 17 表 動物試験結果
Table 17. Feeding records of peroxide-free products of autoxidized acids.
(5月24日～6月11日, Period : May 24 to June 11, 1954)

供試油 Type of fat fed	系統 Brood series	性別 Sex	体重 Body weight (g) 開始時 Initial	死亡又は18日間の増加量 終了時 Last day	Gained in 18 days	生存日数 State of mortality
無添加（対照） None (Fat-free basal)	A	♂	76	92	16	生存18日以上 Survived over 18 days
	B	♀	67	77	10	〃 〃 〃 〃 〃
高度不飽和酸自仂酸化物 Autoxidized ester of highly unsaturated acids	A	♂	72	72		死亡 7日目 Died on 7th day
	A	♀	73	70		〃 4 〃 〃 4th day
	B	♀	71	61		〃 3 〃 〃 3td day
同過酸化物を除いたもの Peroxide-free products of above acids	A	♂	77	96	19	生存18日以上 Survived over 18 days
	A	♀	71	84	13	〃 〃 〃 〃 〃
	B	♂	75	84	9	〃 〃 〃 〃 〃

6. 不飽和酸自働酸化物に含まれる過酸化物のマウスに対する致死量 Lethal dose of peroxide oxygen in autoxidized unsaturated fatty acids to mice

高度不飽和酸自仂酸化物中の過酸化物の毒性の程度を知るためマウスを使つてその致死量を定めた。即ち体重 18 g のマウスに高度不飽和酸自仂酸化物を 0.1～0.5 g の範囲で経口投与し、24 時間以内に死亡する状態を観察した。その結果は次表の如くである。

第 18 表 高度不飽和酸自仂酸化物のマウスに対する致死量 (LD_{50})
Table 18. Lethal dose of peroxide oxygen in autoxidized highly unsaturated acids against mice.

用量 (mg.) Total peroxide oxygen in samples fed to mice	1.79	3.58	5.017	7.16
死亡率 Mortality	0/12	2/12	6/12	10/12

（対照として6匹のマウスに純高度不飽和酸エチル 0.5 g を投与したがいずれも生存した）

本結果は 7.16 mg の Total Peroxide Oxygen を与えたものも2匹生き残つてしまつた為，正確な致死量を求め得ないが仮に 5.017 mg をとつて LD_{50}（50%致死量）を求めてみると、LD_{50} = 278 mg Total Peroxide Oxygen/kg となる。

この値を過酸化ベンゾイルの致死量[9]と較べてみると、もしも過酸化ベンゾイルの示す毒性がその過酸化物構造のみに由来するものとすれば LD_{50} = 521 mg Peroxide Oxygen/kg となり、高度不飽和酸自仂酸化物中の過酸化物の方が倍近くも有毒なことになる。

7. リノール酸エチル・エステル自働酸化物の毒性 Toxicity of autoxidized ester of linoleic acid

高度不飽和酸及びアマニ油液体酸自仂酸化物の毒性が過酸化物構造に由来するということが，リノール酸についてもあてはまると考え，この考えを証明するため可及的純粋のリノール酸を作つた。

即ち大豆油混合脂肪酸エチルより大略 Daniel Swern 等[10]の行つた方法に準拠しリノール酸を分離した。

まず尿素 1.5 kg をメタノール 3 l に溶解せしめ，これに混合酸エチル 1 kg を加え 50°C でよく均質化せしめ、一夜放置後尿素附加物を濾別した。濾液はさらに尿素 300 g. を加え再度附加物を除いた後，温食塩水を加え，浮上したエステルを減圧蒸溜に附した。本エステルは沃素価 154.0 で，リノール酸含量は 87.82 % である。

この試料をシャーレに入れ，2 mm 程度の薄層とし、72 時間放置し自仂酸化物とした。またこの酸化物の一部をとり，Lea の方法により氷酢，沃度カリを用いて過酸化物構造を消失せしめた。

これ等供試エステルの性質は次表の如くである。

第 19 表 供試リノール酸エチルの性状
Table 19. Properties ef ethyl ester of linoleic acid.

供試油 Sample oils	沃素価 Iodine value	鹸化価 Sap. value	過酸化物価 Peroxide value (M.M./Kg)	共軛酸 Conjugated acids (%) ディエン Diene	トリエン Triene	テトラエン Tetraene
原リノール酸エチル Original ethyl ester of linoleic acid	154.0	182.47	29	1.73	0.02	——
同自仂酸化物 Autoxidized ester of above acid	130.0	188.74	463	7.70	——	——
同過酸化物を除いたもの Peroxide-free products from above autoxidized acid	134.3		22	3.41	2.53	0.32

動物試験結果

前記各試料を用いて毒性の程度を検討した。即ち過酸化物のマウスに対する致死量（LD_{50}）は大略 278 mg Peroxide Oxygen/kg なる故、マウス1匹（体重 22 g）に対しては 6.116 mg Peroxide Oxygen となる。そこでリノール酸エチル自仂酸化物 0.42 g を連日投与し毒性を見た。また過酸化物を除いたものを同重量マウスに投与した。その結果は次表の如くである。

第 20 表 リノール酸エチル自仂酸化物及び過酸化物を除いたもののマウスに対する投与結果（各6匹）
Table 20. Feeding records of peroxide-free products from autoxidized ester of linoleic acid (6 mice to each groups).

投与試料 Type of fat fed	第1日 1st day	第2日 2nd day	第3日 3rd day
リノール酸エチル自仂酸化物 0.42g Autoxidized ester of linoleic acid	2匹死亡 Died 2 mice	2匹死亡 Died 2 mice	2匹死亡 Died 2 mice
同過酸化物を除いたもの 0.42g Peroxide-free products of above acid	生存 Survived	生存 Survived	生存 Survived

即ち，自仂酸化物投与群は高度不飽和酸ないしアマニ油液体酸自仂酸化物の場合と同様3日以内に全部死亡し，外観的な症状も高度不飽和酸々化物の場合と全く同一であつた。

一方，過酸化物を除いたものを投与したマウスは1匹も死亡せず，不飽和酸自仂酸化物の毒性が過酸化物構造に由来する事を一層確実に証明し得た。

8. オレイン酸エチル・エステル自働酸化物の毒性の程度 Toxicity of autoxidized ester of oleic acid

前記のごとく二重結合数の多い不飽和酸は自仂酸化の結果過酸化物を生じ，これが毒性を呈することを認めたがこの結果が二重結合一ケのオレイン酸についてもあてはまるか否かを確める為，オレイン酸エチル自仂酸化物を製した。即ち沃素価 73.5（90.4 %のオレイン酸を含む）のオレイン酸エチルを濾紙上に塗布し，一昼夜室温に放置後，エーテルを用いて回収し過酸化物価 319 のものを得た。

本試料を体重 20 g のマウスに1匹当り Total Peroxide Oxygen として 6 mg を投与した結果，マウスは何れも烈しいセボレヤ症状を呈したが死亡数は6匹中1匹に止まつた。

そこで，過酸化物を濃縮投与せんと思いアマニ油液体酸自仂酸化物の場合と同様尿素附加物を作り，未変化オレイン酸を分別した処，過酸化物価 1050，沃素価 71.47 のものが得られた。この試料を用いマウスにほぼ前記同様の過酸化物量となる如く試料 0.2 g を投与すると，多少下痢は起したが，6匹のマウスは全部生存した。しかし翌日また同じ量を与えると6匹中4匹は死亡した。

以上の結果によれば，オレイン酸エチルは自仂酸化により二重結合を殆んど消失せず，しかも可成りの毒性を示すことが判る。但し，高度不飽和酸自仂酸化物の場合に較べ，毒性が幾分弱いのは高度不飽和酸々化物中には各種の酸化生成物を生じ，これ等が過酸化物の毒性に加担しているため

であろう。

9. 不飽和酸自働酸化物毒に対するフラビン効果の有無 Relation between the toxicity of autoxidized unsaturated acids and the contents of riboflavin in basal diet

吉田[11] 及び山本[12] の報告によれば，高度不飽和酸は有毒だが多量のフラビンを同時に給与することによりこの毒性は消失するという。この結果は広く一般に信じられているが，未酸化不飽和酸は無毒とする筆者等の主張とは全く喰い違つている。しかし吉田及び山本のいう高度不飽和酸毒とは高度不飽和酸そのものではなく，実はその酸化生成物の毒性と考えれば両者間の説明はつきそうである。即ち不飽和酸自仂酸化物の毒性がフラビンにより防止されれば問題は解決される。

そこでアマニ油液体酸自仂酸化物を用いフラビン大量給与による効果の有無を検討した。吉田の報告によれば，白鼠に対し，1日1匹当り 80γ のフラビンを与えると高度不飽和酸は無毒となり，熱量素としての効果を有するとのことである。

筆者等はこの 80γ を参考として，白鼠に 50γ 及び 100γ のフラビンを与えつつ，その効果を見たが供試鼠は何れも6日以内に死亡し，不飽和酸自仂酸化物の毒性を防止し得るとは認め得ない結果となつた。(この際用いた基本飼料中には白鼠1当り 9.5γ のフラビンを含んでいる。)

供試品——さきに不飽和酸自仂酸化物の毒性を検討する際使用したアマニ油液体酸自仂酸化物を用いた。本試料は沃素価 98.09，鹸化価 226.54，過酸化物価 405 である。

第 21 表 動物試験結果
Table 21. Feeding records.

(3月1日～, Period : March 1～1955)

供試油 Type of fat fed	性別 Sex	体重 Body weight (g) 開始時 Initial	体重 Body weight (g) 死亡時 Last day	死亡までの日数 Days to death	過酸化物投与量 Peroxide mg. fed to rat	全過酸化物量 Total peroxide (mg.) to rats	体重100g当りの過酸化物投与量 Amt. of peroxide to 100g rats (mg.)
原アマニ油液体酸エチル自仂酸化物 0.5g Autoxidized liquid ester of linseed oil	♂	86	79	4 日目	26	91	28.1
	♀	87	87	2 〃	13		
	♀	78	78	2 〃	13		
	♀	72	74	6 〃	39		
同自仂酸化物 0.5g ＋リボフラビン 50γ Autoxidized liquid ester of linseed oil + Riboflavin 50 γ	♂	97	88	6 〃	39	111	32.1
	♀	71	71	2 〃	13		
	♀	94	89	3 〃	20		
	♀	83	73	6 〃	39		
同自仂酸化物 0.5g ＋リボフラビン 100γ Autoxidized liquid ester of linseed oil + Riboflavin 100 γ	♂	83	83	3 〃	20	92	25.6
	♀	92	92	3 〃	20		
	♀	96	77	4 〃	26		
	♀	87	71	4 〃	26		

本結果を見るにアマニ油液体酸エチル自仂酸化物を投与した白鼠はフラビンの投与量に関係なく何れも6日以内に死亡した。また各投与群の全供試鼠を死亡せしめるに要した過酸化物量を白鼠の体重 100g 当りに換算してみるとそれほど大なる差があるとは認め難い。

10. サンマ油及びアマニ油の栄養価 Nutritive value of saury oil and linseed oil

以上の試験の結果，純高度不飽和酸は決して毒性を示さず，その自仂酸化物中に生じた過酸化物が所謂高度不飽和酸毒ないし魚油毒の主因であることを突きとめた。そこで，可及的酸化を防いだサンマ油及びアマニ油を用い，これ等が過酸化物を含まぬ状態では決して毒性を示さず，しかも栄養価の高い事を証明しようとした。

即ち防酸化剤 (Butylated Hydroxyanisol) を添加して，極力酸化を防いだサンマ油及びアマニ油 1.5g を白鼠に投与した。その結果は 23, 24 表の如くである。

本結果を見るに，極力酸化を防いだサンマ油の栄養価は可成り高く，オレイン酸を主成分とする茶油に劣らぬ。またアマニ油については，途中多少酸化したものを与えてしまつたため，一時体重増加が減じたが精製品に代えると再び良好な成長を示した。末吉は前記の如くアマニ油を長期間白鼠に与えると，はじめ順調に発育しても間もなく体重が減りだすと述べているが，これは恐らく酸

化した試料を投与した為ではないかと思われる。

第 22 表 サンマ油及びアマニ油の一般性状
Table 22. Properties of saury oil and linseed oil.

	酸価 Acid value	沃素価 Iodine value	鹸化価 Sap. value	過酸化物価 Peroxide value (M.M./Kg)
サンマ油 Saury oil	2.6	133.18	181.73	14
アマニ油 Linseed oil	0.2	168.57	187.80	12
茶油（対照） Tea seed oil (Control)	1.5	78.31	191.56	12

第 23 表 サンマ油投与結果
Table 23. Feeding records of saury oil.
（12月14日, 1954～1月11日, Period : From. Dec. 14, 1954 to Jan. 11, 1955）

供試油 Type of fat fed	性別 Sex	体重 Body weight (g) 開始時 Initial	終了時 Last day	28日間の増加量 Gained in 28 days	同平均 Mean weight gained (g)
無添加 None (Fat-free basal)	♀	87	95	8	9.7
	♀	80	89	9	
	♂	91	103	12	
茶油（対照） 1.5g Tea seed oil (Control)	♀	78	107	29	29
	♀	84	104	20	
	♀	81	115	34	
	♀	79	107	28	
	♂	98	133	35	
	♂	87	114	27	
サンマ油 1.5g Saury oil	♀	72	101	29	29.4
	♀	76	105	29	
	♀	73	112	39	
	♀	78	109	31	
	♂	96	135	39	
	♂	91	113	22	
	♂	85	103	17	

第 24 表 アマニ油投与結果（♂）
Table 24. Feeding records of linseed oil.
（10月1日, 1954～1月25, Period : From Oct. 1, 1954 to Jan. 25, 1955）

	体重 Body weight (g) 開始時 Initial	終了時 Last day	116日間の増加量 Gained in 116 days	同平均 Mean weight gained (g)
無添加 None (Fat-free basal)	76	124	48	43
	102	142	40	
	116	158	42	
茶油（対照） 1.5g Tea seed oil (Control)	116	223	107	118.5
	120	272	152	
	121	246	125	
	118	214	96	
	123	209	86	
	138	283	145	
アマニ油 1.5g Linseed oil	113	240	127	114.6
	108	215	107	
	111	195	84	
	107	207	100	
	122	277	155	

11. 高度不飽和酸部分水添物の栄養価 Nutritive value of partially reduced products of highly unsaturated fatty acids

以上の試験結果により不飽和酸中の不安定な二重結合が消失されておれば，不飽和酸の栄養価は

沃素価がかなり高くても，栄養価最も高いとされるオレイン酸に決して劣らないという推察が成り立つた。そこで純高度不飽和酸にラネー触媒を加え部分水添を行いオレイン酸と同程度まで沃素価を下げたもの及びそれよりも沃素価の高い試料を作つた。

これ等試料を用い従来の試験方法と同程度の貯蔵処理により動物試験を行つた。

供試エステルの性状及び動物試験結果は次表の如くである。

第 25 表 高度不飽和酸エチル部分水添物の性状
Table 25. Properties of partially reduced products of ethyl ester of highly unsaturated fatty acids.

	沃素価 Iodine value	鹸化価 Sap. value
オレイン酸エチル（対照） Ethyl ester of oleic acid (Control)	78.99	183.95
高度不飽和酸エチル部分水添物 Ⅰ Partially reduced products of highly unsatd. acids	174	
〃 Ⅱ	152	(167)
〃 Ⅲ	70	

第 26 表 動物試験結果
Table 26. Feeding records of partially reduced products of ethyl ester of highly unsaturated fatty acids.
（7月9日～8月4日， Period : July 9 to August 4, 1949）

供試油 Type of fat fed	系統 Brood series	性別 Sex	26日間の体重 Body weight (g) 開始時 Initial	終了時 Last day	増加量 Gained in 26 days	同平均 Mean weight gained (g)
無添加 None (Fat-free basal)	H	♀	82	96	14	13.5
	I	♀	85	98	13	
オレイン酸エチル（対照） 1g Ethyl ester of oleic acid (Control)	G	♂	132	154	22	25.2
	H	♀	95	117	22	
	I	♂	115	145	30	
	K	♀	102	129	27	
高度不飽和酸部分水添物 Ⅰ (I.V. 174) 1g Partially reduced ester of highly unsaturated acids	G	♂	131	155	24	24.5
	H	♀	103	126	23	
	I	♀	104	124	20	
	K	♂	127	148	21	
〃 Ⅱ (I.V. 152) 1g	G	♂	121	143	22	25.6
	H	♀	98	126	28	
	I	♀	102	128	26	
	K	♂	118	145	27	
〃 Ⅲ (I.V. 70) 1g	G	♂	127	139	12	17.5
	H	♀	90	106	16	
	I	♀	97	112	15	
	K	♂	116	143	27	

本結果を見るにオレイン酸より遙かに沃素価の高い高度不飽和酸部分水添物Ⅰ及びⅡはオレイン酸にいささかも劣らぬことが認められた。即ち不飽和酸中の不安定な二重結合が除かれ，酸化に対して安定となつたものはオレイン酸より不飽和度が高くても栄養価はそれ程変らぬということがいえる。

12. 考察 Discussion

以上の結果から考察するに，出来る限り酸化を防いだ純高度不飽和酸は栄養的に劣らぬことが認められ，さらに従来からいわれている如き多量の酵母ないしフラビンを必要としない。但し高度不飽和酸自仂酸化物は猛毒を示し，従来信じられていた高度不飽和酸毒とは，実は高度不飽和酸そのものではなく，その酸化生成物の毒にほかならぬことが判明した。また酸化生成物のうち過酸化物構造はもつとも強い毒性を示すことを確認した。しかもこの結果は単に高度不飽和酸ばかりとは限

らず，あらゆる不飽和酸についていえた。

しかし不飽和酸は二重結合数に応じて，酸化を受ける程度に差があり，オレイン酸の如きは酸化されにくい脂肪酸であるため，たとえ多少酸化されても過酸化物を多量に生成せしめなければ，毒性は現れない。一方二重結合数の多い脂肪酸はオレイン酸とは比較にならぬ程速かに酸化される。従来の動物試験はこの点の配慮が足らなかつたため，純品について試験を行つた積りが，実は酸化生成物について試験を行い，その結果高度不飽和酸を有毒としたのであろう。またその有毒構造の本態を二重結合数が多いということに結びつけたものと思われる。

さらに本試験の結果，従来有毒とされていた魚油も，未変化なものは毒ではなく，含有不飽和酸が酸化したものが魚油毒の本態といえる。

第Ⅱ節　不飽和酸自働酸化物毒の発生経路の究明

Chapter Ⅱ. Pathological studies to the toxicity of autoxidized unsaturated fatty acids

前節において不飽和酸は何れも過酸化物を生成すると有毒であることを確認したが，この過酸化物が如何なる作用機構により白鼠に毒性を与えるかということも明らかにする必要がある。

従来このような問題についてはそれ程研究されていないが，Bernheim[13] 等によれば紫外線を照射したリノレン酸メチルは各種の酸化酵素を不活性化せしむといい，Duboulez 等[14] は酸化オレイン酸エチル中の過酸化物は徐々に蛋白質の SH 基を酸化せしめると述べている。

筆者等はこの問題を探究する一手段として東大病理学教室斎藤，宇敷両氏に依頼し，自働酸化物を与えて斃死寸前となつた白鼠を使い，その内臓各部組織の切片を作つて貰つた。その結果同氏等の所見によれば，腎臓及び小腸に異状が認められた。

一方筆者等も毒性発生原因となりそうなコースを幾つか予想して試験を行つてみた。

まず予備手段として白鼠の胃中における H_2O_2 生成量の測定を人工的に行つた。

過酸化物は酸の存在において H_2O_2 を生ずることが知られているが，白鼠の胃中に達した過酸化物が胃液と混じて H_2O_2 を生成し，これが胃壁や腸管を直接犯すのではないかと思つたためである。そこで，アマニ油液体酸の自働酸化物に稀塩酸を加え時々振盪しつゝ 40°C の恒温器中に放置し，生成する H_2O_2 量を測定してみた。

しかるに H_2O_2 の生成量はごく僅かで大部分の過酸化物はそのまゝの形で残存した。また白鼠にこの 10 倍量のオキシドールを連続投与してみたが何ら毒性は現れなかつた。

そこで次に白鼠肝臓中のカタラーゼ作用力を検討してみた。

カタラーゼは通常組織中に代謝生産物として生成する過酸化水素を水と酸素とに分解する作用を行つているが，多量の過酸化水素の存在においては逆にカタラーゼが分解される恐れがある。事実放射能症においても組織中に多量の過酸化水素を生じ，これが白血球減少の原因となるのではないかともいわれている。また Dobuoloz[15] 等によれば白鼠に過酸化物を含む油脂を経口投与した場合 1.5 時間後に過酸化物の半量が消化管中に見出されている。また吾々も肝臓及び筋肉油にかなりの過酸化物が蓄積されることを認めた。

そこで筆者等は体内に入つた過酸化物が直接あるいは二次的に過酸化水素を生じ，これがカタラーゼ作用力を低下せしめるのではないかと思つた。

この予想を証明するため不飽和酸自働酸化物を与えて斃死寸前となつたマウスを屠殺し，肝臓中のカタラーゼ作用力を調べてみた。ところが予想に反し，対照として用いた健康マウスとあまり大なる差異は認められなかつた。

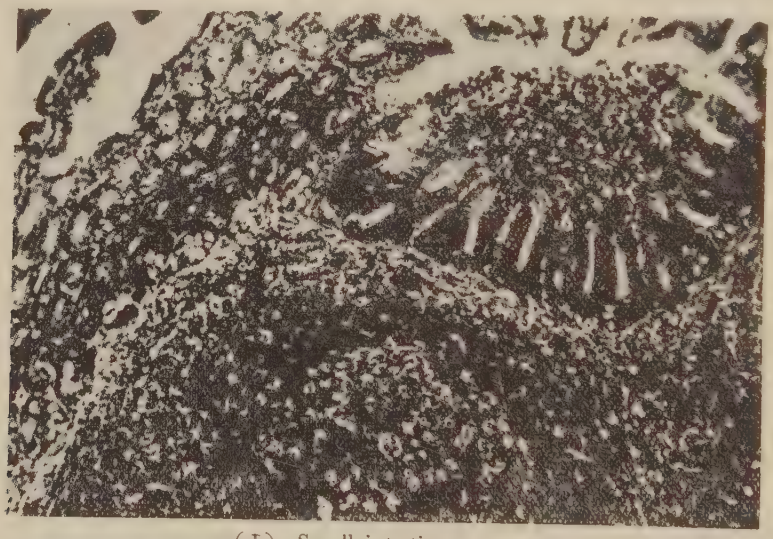
そこで肝臓中のミトコンドリアについて調べてみた。即ち，肝臓組織中のミトコンドリアには Tricarboxylic acid cycle の酵素系が結合しているとされ，脂肪酸が T.C.A. cycle を経て水と炭酸ガスにまで完全酸化されることは H. A. Krebs 等をはじめ多くの人々により確認されている。ところが，この cycle 上に過酸化物を含む脂肪酸が存在する場合 cycle を完結し得ない恐れ

もあると考えられる，そこでミトコンドリアに対する過酸化物の影響を見るため，白鼠肝臓より蔗糖溶液を用いて遠沈法[10]によりミトコンドリアを分離し，これに不飽和酸自仂酸化物を少量滴下し，よく振盪した後ヤーヌスグリーン B を使うては生体染色を行つてみた。

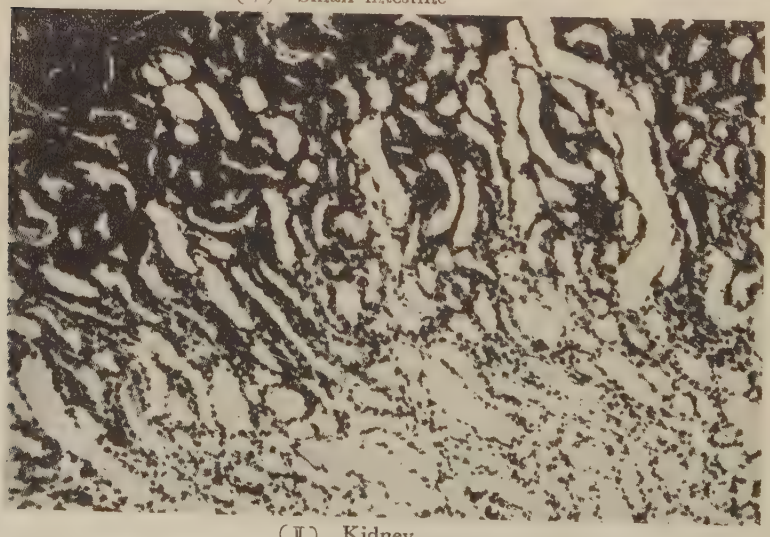
筆者等は本操作によりミトコンドリアが変形するのではないかと予想したのだが，実際に検鏡するとミトコンドリアは変形しないが著しく数が少くなつた。

一方自仂酸化物より過酸化物を除いたものは原液に較べ、幾分ミトコンドリア数を減ずる傾向にはあつたが，酸化物を添加したものよりも遙かに多数のミトコンドリアが残存した。この結果より考えるに不飽和酸自仂酸化物中の過酸化物の示す毒性よミトコンドリア中の酵素系を破壊することがその一因とも想像される。この予想をより正確に証明するためには，Warburg 検圧計を用いて，純不飽和酸及びその酸化物のミトコンドリアによる酸化程度を計れば良い訳だが装置がないために行い得なかつた。

結局不飽和酸自仂酸化物の毒性を前記 Bernheim や Duboeuloz 等の報告をも参考にして考えると過酸化物が直接白鼠の消化管を犯すか，あるいは消化組織を通して体内に吸収された過酸化物が



（Ⅰ） Small intestine



（Ⅱ） Kidney

第 3 図 高度不和飽酸自仂酸化物を投与し斃死寸前となつた白鼠の小腸（Ⅰ）及び腎臓（Ⅱ）×80（ヘマトキシリン・エオジン染色）

Fig. 3. Observations of viscera of rats which were fed with the autoxidized fatty acids.

そのまゝの形か，または二次的に分解し，これ等のうちのどれかが組織や酵素系に作用して毒性を呈すると思われる。

以上は本節の大要であるが，以下実験について記す。

1. **不飽和酸自働酸化物を投与した白鼠の内臓所見** Observation of viscera of rats which were fed with the autoxidized fatty acids

東大医学部病理学教室斎藤，宇敷両氏に依頼し，自仂酸化物を与えて斃死寸前となつた白鼠の内臓各部組織につき病理学的検討を行つてもらつた結果，第3図に示す如く，腎臓は髄質と皮質との境界部附近で細尿管が高度に拡張し，小腸の粘膜に細胞浸潤が認められた。

2. **自働酸化物より H_2O_2 生成量** Amount of H_2O_2 produced from autoxidized unsaturated acids when dil. HCl was added

過酸化物が如何なる作用機構により白鼠に毒性を与えるかを知る予備的手段として，白鼠の胃中における H_2O_2 生成量の測定を人工的に行つてみた。即ち，アマニ油液体酸自仂酸化物に 0.72% HCl を 10 倍量加え時々振盪しつゝ 40°C の恒温器に 2.5 時間保ち，生成する H_2O_2 量を測定し次表の如き結果を得た。

第 27 0.72% HCl を添加した自仂酸化物よりの H_2O_2 生成量
Table 27. Amount of H_2O_2 produced from autoxidized ester of linseed oil when 0.72 % HCl was added.

	試料 0.5g よりの H_2O_2 生成量 mg H_2O_2 mg. yielded from autoxidized ester	過酸化物価 Peroxide value (M.M./kg) after treating
原アマニ油液体酸自仂酸化物 Original autoxidized ester of linseed oil	—	655
I 同 0.72% HCl を加えたもの（添加直後） The mixture of above ester and 0.72% HCl (0 hr.)	0.48	
II 同 40°C 2.5 時間放置後 The mixture of above ester and 0.72% HCl (after 40°C. 2.5 hrs.)	0.427	590

本結果がこのまゝ白鼠の胃中の反応に当てはめられるものとすれば，H_2O_2 の生成量はごく僅かで，大部分の過酸化物はそのまゝの形で残存するといえる。また白鼠にこの 10 倍量のオキシドールを連続投与してもなんら毒性は現れなかつた。

3. **不飽和酸自働酸化物を投与した白鼠の肝臓及び筋肉中の過酸化物量** Peroxide value of fats separated from liver and muscle of rats which were fed with autoxidized unsaturated acids

不飽和酸自仂酸化物中の過酸化物が示す毒性の本態を突きとめる一手段として肝油及び筋肉油中の過酸化物量を測定した。即ち，高度不飽和酸エチル及びアマニ油液体酸エチルの自仂酸化物を夫々 0.5 g 白鼠に投与し，斃死寸前となつた時これを屠殺し，直ちに肝臓及び筋肉を脱水芒硝と混和し，エーテル抽出により粗脂肪を分ち過酸化物量を定量した。その結果は第 28 表の通りである。

本結果によれば基本飼料のみで飼育したもの及び純オレイン酸エチルを投与したものの体脂は過酸化物価が低かつたが高度不飽和酸及びアマニ油液体酸自仂酸化物投与群は試料の過酸化物価が高くなるにつれ，投与白鼠の肝臓及び筋肉油の過酸化物価も高くなることを認めた。

4. **高度不飽和酸自働酸化物を投与し斃死寸前となつたマウスの肝臓のカタラーゼ作用力** Catalase factor of liver of mice which were fed with autoxidized unsaturated acids

高度不飽和酸自仂酸化物を 18～20 g のマウスに 1 匹当り 0.5 g 投与し，斃死寸前となつたものを屠殺し，Euler, Josephson 法の白川改良法[17] を用いて Cat. f. を求めたところ第 29 表の如き結果を得た。

本結果を見るに対照として用いた無添加健康マウスと供試群との間にはカタラーゼについては特に差異が認められなかつた。

第 28 表 不飽和酸自仂酸化物を投与した白鼠の肝油及び筋肉油中の過酸化物量
Table 28. Peroxide value of fats separated from liver and muscle of rats which were fed with autoxidized unsatrated fatty acids.

供試油 Type of sample oil	供試油の過酸化物価 Peroxide value of sample oil (M.M./Kg.)	過酸化物価 Peroxide value (M.M./Kg.) 肝油 Liver oil	筋肉油 Muscle oil
無添加 None (Fat-free basal)	—		3
オレイン酸エチル（対照） Ethyl ester of oleic acid (Control)	0		2
原高度不飽和酸エチル Original ester of highly unsaturated acids	40		14
同自仂酸化物 Autoxidized products of above acids	1405		37
アマニ油液体酸エチル軽度自仂酸化物 Slight autoxidized ester of liquid acids of linseed oil	409	20	
アマニ油液体酸エチル自仂酸化物 Autoxidized ester of liquid acids of linseed oil	3170	89	

第 29 表 マウス肝臓カタラーゼの比作用力
Table 29. Catalase factor of mice liver.

供試油 Type of fat fed	Cat. f.
高度不飽和酸エチル自仂酸化物 Autoxidized ester of highly unsaturated acids	238.4 233.0
無添加（対照） None (Control)	257.1 230.2 227.9

5. 白鼠肝臓より分離したミトコンドリアに対する高度不酸和酸自働酸化物の影響 Effect of autoxidized unsaturated acids to mitochondria of rats

1 日絶食せしめてグリコーゲンを減少させた白鼠の肝臓（6 g）に 54 cc の 0.25 M 蔗糖溶液を加え，ホモゲナイズした後，遠沈法によりミトコンドリアを分離した。本液 25 cc をとり，これに高度不飽和酸エチル・エステル自仂酸化物（過酸化物価 530）1 滴を加え，よく振盪しヤーヌスグリーン B 1/15000 溶液を用いて超生体染色を行い検鏡した。また残りのミトコンドリア蔗糖溶液に Lea の方法により前記自仂酸化物から過酸化物を除いたもの 1 滴を加え同様処理した。その結果，過酸化物を含む試料を加えたものはかなりミトコンドリアの数が少くなることを認めた。一方過酸化物を除いたものはそれ程減らず，盛んにブラウン運動を行っているのが認められた。

6. 考察 Discussion

以上の結果より考察するに不飽和酸自仂酸化物中に生じた過酸化物が白鼠に与える害作用は消化器をはじめ，その他内臓に直接作用する面と，体内に吸収された過酸化物がそのまゝの形かあるいは二次的に分解した形で酵素系に仂き，その作用を停止せしめるのではないかと思われる。

即ち不飽和酸自仂酸化物が附着した白鼠の顔面，四肢等の毛は脱毛し，さらに肛門のまわりは炎症を起し，不飽酸自仂酸化物に接した腸管膜等の組織は犯されている。また過酸化物はそのまゝの形でかなり肝臓及び筋肉に迄も蓄積される。この過酸化物が肝臓中のミトコンドリアを減少させた如く各種の酵素系に仂き，酵素作用を減退あるいは停止させることは当然予想される。

第Ⅲ節 第2章における摘要
Chapter Ⅲ. Summary of the section

従来有毒とされていた高度不飽和酸は新鮮な魚体内に存在する場合の如く未変化なものであれば決して毒性を示さぬであろうと予想し，この予想を証明するため白鼠を用いて試験し，次の如き結

果を得た。

（1） 出来る限り精製を行つた高度不飽和酸のエチル・エステルを飼料中のビタミン類がかなり少い状態で白鼠に投与した処，なんら毒性は認められず，白鼠は正常な成長を遂げ，対照として用いたオレイン酸にさほど劣らぬ値を示した。

（2） 上記高度不飽和酸エチルを室温で自仂酸化せしめたものは烈しい毒性を示し，白鼠の体重は減少し，口辺，四肢，肛門のまわりの毛は脱毛し，間もなく斃死した。この結果からして，従来信じられていた高度不飽和酸の毒性は高度不飽和酸そのものではなく，実は自仂酸化生成物の毒性と思われた。

（3） 自仂酸化生成物が毒性を示すという事実は不飽和酸全部についていえるのではないかと思い，アマニ油液体酸エチルを自仂酸化せしめたものについて試験を行つた処，全く同一の結果を得た。即ち不和酸は二重結合数に応じて，自仂酸化を受ける程度に差があるが，酸化のある段階においては皆毒性を示すように思われる。また以上の結果を基にして考えると，所謂魚油毒の本態は魚油そのものではなく，含有不飽和酸の酸化生成物に起因するといえる。

（4） 不飽和酸自仂酸化物中に生ずる有毒成分の構造を究明するため，尿素法を用いて酸化生成物の分離を行い，尿素附加物を作らぬ部分に有毒成分が濃縮されることを認めた。

（5） 各種の補助的試験を行つた結果，不飽和酸自仂酸化物中最も有毒な構造は過酸化物構造であろうという推定が成り立つた。この推定を証明するため，自仂酸化物より過酸化物の大部分を消失せしめた後動物試験を行つた処，果して毒性の大半は消失した。この結果からして不飽和酸自仂酸化物に生ずる最も有毒な構造は過酸化物構造であることを確認した。

（6） さらに本試験により，不飽和酸は二重結合数を増すにつれ，栄養価が低下するという従来の考え方には再検討の余地があるように思われた。即ち，不飽和酸は二重結合数を増すにつれ飛躍的に酸化される故，その栄養価の決定には慎重な試験が必要である。

（7） 不飽和酸自仂酸化物中の過酸化物のマウスに対する致死量は大略 278 mg Total Peroxide Oxygen/kg (LD_{50}) である。

（8） 白鼠に経口投与した不飽和酸自仂酸化物中の過酸化物はかなり肝臓及び筋肉中に見出される。

（9） 白鼠肝臓より分離したミトコンドリア溶液に高度不飽和酸自仂酸化物を少量加えると，ミトコンドリアは急激に減少する。

（10） 東大病理学教室斎藤，宇敷両氏の所見によれば，酸化高度不飽和酸を投与して斃死寸前となつた白鼠の腎臓の細尿管は拡張し，小腸の粘膜には細胞浸潤が認められた。

（11） 以上の結果からして高度不飽和酸自仂酸化物中の過酸化物の示す毒性は直接体組織を犯すとともに酵素系を破壊することに起因するのではないかと思われた。

文　　献

（1） O. S. Privett et al.: J. Am. Oil Chem. Soc., **30**, 17 (1953)
（2） S. S. Chang and F. A. Kummerowi ibid., **30**, 403 (1953)
（3） D. Atherton and T. P. Hilditch: J. Chem. Soc., pp 105 (1944)
（4） G. N. Catravas et al.: Bull. mens. inform. ITERG, **6**, 384 (1952)
（5） J. E. Coleman et al.: J. Am. Chem. Soc., **74**, 4886 (1952)
（6） D. Swern et al.: ibid., **75**, 3135 (1953)
（7） K. T. Zilch: Anal. Chem., **23**, 775 (1951)
J. Fugger et al.: J. Am. Oil Chem. Soc., **28**, 285 (1951)
J. A. Cannon: ibid., **29**, 452 (1952)
（8） C. H. Lea: Rancidity in edible fats (1939)
（9） 大森，岡: 薬物致死量集 p 211 (1953)
(10) D. Swern and Winfred E. Parker: J. Am. Oil Chem. Soc., **30**, 5 (1953)

(11) 吉田: 農化, 13, 120 (昭 12)
(12) 山本: 理研彙報 13, 1 (昭 9)
(13) Frederick Bernheim, Karl M. Wilbur and Carolyn B. Kenaston: Arch. Biochem. Biophys., **38**, 177 (1952)
(14) P. Dubouloz and J. Fondarai: Bull. soc. chim. biol., **35**, 819 (1953)
(15) P. Dubouloz, J. Fondarai and C. Lagarde: Biochem. et Biophys., **3**, 371 (1949)
(16) W. C. Schneider: J. Biol. Chem., **176**, 259 (1948)
(17) 白川: 農化, **24**, 125 (1951) **25**, 166 (1951)

第3章　干物油及び魚粉油の栄養価ないし毒性について

Section 3. Studies on the Nutritive Value or Toxicity of Oils of Salted-dried Fishes and Fish Meal

前章において不飽和酸の自仂酸化物は毒性を生ずることを認めたがこの事実を実際問題に移して考える時，まず浮び上つて来る問題は水産塩乾品中に含まれる油が毒性を示すや否やということである。

この問題に関しては既に Honcamp[1] の報告がある。同氏はニシン・ミールを豚に投与した場合，ミールの脂肪含量の差による栄養価の差異を検討しているが，その結果によれば多脂肪ミールは脂肪含量少いものに比し，いささかも劣らぬことを認めている。しかし，ニシン油は一般表層魚油に較べ沃素価低く，酸化されにくい油であり，この結果をそのまますべての魚にあてはめることは危険である。

そこで筆者等は二，三の魚を用いて干物を作り，これから油を分け，その栄養価ないし毒性の有無を調べてみた。その結果憂慮した如く，サンマのように不飽和度の高い油を含む場合は白鼠に対しかなりの毒性を示し，供試鼠のうちには斃死するものさえも現れた。なおサンマ干物を室温に放置し，その一部を次々ととり，油を分けて過酸化物量を測定してみると，生干し程度の新しい時に最も多く，以後日数を経るにつれ過酸化物量は次第に減少することを認めた。

サンマ干物油が示す毒性も干物製造後，含有油脂中に生成する過酸化物によると思われるが，以上の結果より考えると，生干しの油は最も強い毒性を示すことになる。ただし干物を焼くと過酸化物はかなり消失する故焼く前の干物油が強い毒性を示しても実際に食べる時はそれ程危険はないとも思われる。またニシン干物油の如きは比較的沃素価低く変化を受ける程度が少いため，生鮮魚体より直ちに製した油に較べ，それ程栄養価が低くならず Honcamp の得た値に近い結果となつた。なお，干物油の酸敗を防ぐため Butylated hydroxyanisol (B.H.A.) を添加した干物も同時に作り，この栄養価を測定した処，B.H.A. を添加すると，干物中の油は変敗しにくく，従つてサンマの場合でもかなりの栄養価を示すことを認めた。

また Honcamp の多脂肪ミールの試験は魚粉より魚油を分離することなく試験を行つている。これは同氏の目的が多脂肪ミールの飼料価値を測定しようとしたためで，魚粉含有油の栄養価を測つたものではない。そこで筆者等は魚粉に含まれる魚油がどの程度の栄養価を有するか正確な値を知ろうとした。即ち，イワシ・ミールより温メタノールを用いて可溶物を分ち，さらにメタノール・ベンゾール混液で3回温抽出しこれ等を合し，減圧のもとに溶剤を除き試料油を製した。本油は濃褐色を呈し，極めて粘稠な油である。この試料油を毎日 0.5g 宛白鼠に投与した処，白鼠はさほど嫌悪せずに試料を食下するが，その消化率は低く，また栄養価もあまり高くないことを認めた。

第Ⅰ節　干物油の栄養価及び毒性

Chapter Ⅰ. Nutritive value or toxicity of oils of salted-dried fishes

○供試油　Preparation of sample oils

サンマ，ニシン，サバ等を背開きとし，頭部，内臓を除き水洗後，20％食塩水に一夜浸漬した。また B.H.A. を食塩水に対し 0.05％となる如く少量のアルコールに溶かしたものを加えた。これ等試料魚を十分日乾した後1週間前後室中に放置したが，この際 B.H.A. を加えぬものには可成りの油焼けが見られた。そこでこれ等試料を細切し，まずエタノールを用いて温抽出をした後ベンゾール，アルコール混液を加えて含有油脂を分別した。なお対照油としては，生鮮魚体より直ちに煮取により分離したものを用いた。これ等供試油の一般性状は次表の如くである。

第 30 表 供試油の一般性状
Table 30. Properties of the samples used in the experiments.

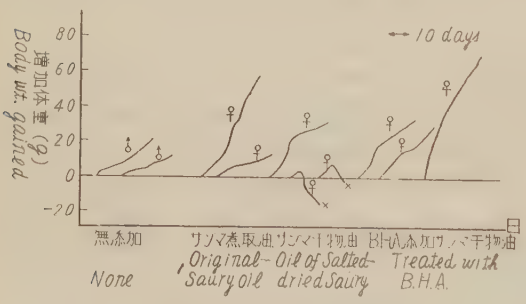
魚種名 Kind of fish	供試油 Sample oil	酸価 Acid value	鹸化価 Sap. value	沃素価 Iodine value	過酸化物価 Peroxide value (M.M./Kg.)	共軛酸 (%) Cojugated acids ディエン Diene	トリエン Triene	テトラエン Tetraene
サンマ Saury	サンマ原油 Original (Separated from fresh meat)	1.6	181.4	153.0	11	0.54	0	0
	同干物油 Salted and dried	26.1	173.9	123.0	65	2.63	0	0
	同 B.H.A. 添加油 Treated with B.H.A.	16.7	174.9	145.9	22	0.85	0	0
ニシン Herring	ニシン原油 Original	3.1	174.3	83.4	8	0.37	0	0
	同干物油 Salted and dried	24.9	170.3	71.9	14	0.82	0	0
	同 B.H.A. 添加油 Treated with B.H.A.	17.0	169.7	84.6	4	0.66	0	0
サバ Mackerel	サバ原油 Original	4.8	181.5	137.6	8	0.71	0	0
	同干物油 Salted and dried	14.1	183.9	128.1	24	1.03	0	0
	同 B.H.A. 添加油 Treated with B.H.A.	11.9	183.9	130.9	12	0.75	0	0

1. サンマ干物油投与結果 Feeding record of oil of salted-dried saury

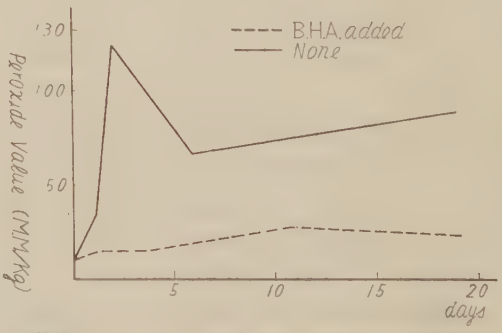
サンマ干物油及び煮取油等をそれぞれ 1 g 白鼠に投与した結果は第 4 図の如くである。

本結果を見るにサンマ干物油は白鼠に対しかなり毒性を示し、白鼠は 3 匹中 2 匹斃死した。これに対し煮取油及び B.H.A. 添加油はかなりの栄養価を示した。

なおサンマ干物油中に生成する過酸化物量の変化は第 5 図の如くで、生干し程度の時最も多く、日数を経るにつれ減少することを認めた。



第 4 図 サンマ干物油投与試験結果
Fig. 4. Feeding record of oil of salted-dried saury



第 5 図 サンマ干物に含まれる油の過酸化物の日変化
Fig. 5. Variation of peroxide value of oil contained in salted-dried saury

また干物を焼くと次表の如く過酸化物量ははじめの 30～45 %に減少した。

第 31 表 サンマ干物を焼いた場合の含有油過酸化物価の減少程度
Table 31. Diminution-degee of peroxide value of oil in salted-dried saury by heating.

	過酸化物価 Peroxide value (M.M./Kg.)		
加熱前 Before heating	50	96	146
加熱後 Heated product	22	37	44
減少率 Rate of decrease (%)	44	36.9	30.5

2. ニシン干物油投与結果 Feeding record of oil of salted-dried herring

第 32 表 動物試験結果
Table 32. Feeding records of herring oil.
（7月6日～8月6日, Period : From July 6 to Aug. 6, 1954）

供試油 Type of fat fed	性別 Sex	体重 Body weight (g) 開始時 Initial	終了時 Last day	32日間の増加量 Gained in 32 days	体重増加量平均 Mean weight gained (g)
無添加（対照） None (Fat-free basal)	♀	89	122	33	36
	♀	109	148	39	
ニシン煮取油 1g Original herring oil	♀	105	167	62	66
	♀	101	171	70	
同干物油 1g Oil of salted-dried herring	♀	98	160	62	65.3
	♀	99	164	65	
	♀	102	171	69	
同 B.H.A. 添加油 1g B.H.A. treated oil of above fish	♀	94	171	77	69.6
	♀	98	170	72	
	♀	96	156	60	

ニシン干物油は一般特数の上からも判るごとく，原油に較べ大なる変化を受けていないため動物試験の結果もひどく悪い値とならなかつた。しかし B.H.A. 添加油に較べると多少劣るように見える。

3. サバ干物油投与結果 Feeding record of oil of salted-dried mackerel

第 33 表 動物試験結果
Table 33. Feeding records of mackerel oil.
（9月16日～10月16日, Period : From Sept. 16 to Oct. 16, 1954）

供試油 Type of fat fed	性別 Sex	体重 Body weight (g) 開始時 Initial	終了時 Last day	30日間の増加量 Gained in 30 days	体重増加量平均 Mean weight gained (g)
無添加（対照） None (Fat-free basal)	♀	74	101	27	22.7
	♀	74	99	25	
	♀	74	98	24	
	♀	107	122	15	
サバ煮取油 1g Original mackerel oil	♀	77	117	40	43.2
	♀	81	126	45	
	♀	71	112	41	
	♀	78	125	47	
同干物油 1g Oil of salted-dried mackerel	♀	76	111	35	36.2
	♀	79	117	38	
	♀	72	106	34	
	♀	83	121	38	
同 B.H.A. 添加油 1g B.H.A. treated oil of above fish	♀	77	122	45	40.8
	♀	78	127	49	
	♀	79	124	45	
	♀	69	100	31	
	♀	71	105	34	

サバを干物とした場合，含有油脂が変敗し栄養価を下げる程度はサンマとニシンの間ぐらいと思われる。即ち，サバ干物油は白鼠を斃死せしめる程の毒性を示さないが，原油及び B.H.A. 添加油に較べるとかなり劣る。

なおサバ干物油の毒性を見るため 18～20 g のマウスを用い 1 日 1 匹当り 0.5 g を与えてみた処、原油及び B.H.A. 添加油は全く斃死しなかつたが，干物油は 4 日以内に 4 匹中 2 匹が死亡した。この結果を見ても干物油は一段劣ることが認められる。

4. 考察 Discussion

以上の結果よりして，干物に含まれる油の汎素価が高い場合，その栄養価は生鮮魚体に含まれる

ものに較べかなり劣ることが判る。これは干物製造時及び貯藏中に干物の油が酸化し，その結果生じた酸化生成物に起因するのであろう。なお第2章で認めた如く不飽和酸自仂酸化生成物中過酸化物は最も有毒であつたが，本試験においても過酸化物量の多いサンマ干物油が最も強い毒性を示している。

なおサンマ干物油中の過酸化物量は，生干し程度の時最も多く，日数の経過と共に減少してゆく故生干しの時最も毒性が強いといえる。ただし食用とするために焼いた干物に含まれる油は生干しでもかなり過酸化物は少くなる故，干物からいきなり溶剤で分けた油の動物試験結果ほど毒性は示さないと考える。また過酸化物含量の比較的少いものでも原油に較べ劣るのは，アルデヒド，ケトン，或いは分子間重合物等が生成し，これ等の栄養価が劣るためであろう。

昨今，塩干魚や，煮干しの油焼けの問題は熱心に追及されているが，干物に含まれる油は油焼けを起す以前最も強い毒性を示す故，くさやの干物のごとく，かなり長時間貯藏した後食用とするものは別として，生干しの程度で食べる干物の場合は，適当な防酸化剤を使用して，極力干物に含まれる油が自仂酸化を起さぬよう留意することが望ましい。

5. 摘 要 Summary of the chapter

干物に含まれる油の栄養価及び毒性の有無を知る為，白鼠を用いて試験し次の結果を得た。

（1） サンマ干物より分離した油の栄養価は生鮮魚体油及び防酸化剤 Butylated hydroxyanisol (B.H.A.) を添加したものに較べかなり劣り，白鼠中には斃死するものを生じた。この干物油の毒性は主として含有油脂の酸化により生成した過酸化物によると思われる。

（2） 干物油中の過酸化物量は生干しの時最も多く，日数を経るにつれ減少する。

（3） ただし，この過酸化物は干物を焼くことによって半分以下に減少する。

（4） ニシンの如く比較的酸化しにくい油を含む魚の干物油は，とくに著しい毒性は示さぬが栄養価は B.H.A. を添加したものよりも劣る。

（5） サバ干物油については，サンマ及びニシンの中間に位する如き値が得られ，白鼠は斃死する程ではないが，生鮮魚体より分けた油よりも劣つた。

（6） 干物製造時 B.H.A. を添加したものは油が変敗すること少く，従って良好な栄養価を示した。

第Ⅱ節 魚粉油の栄養価

Chapter Ⅱ. Nutritive value of oil of fish meal

○供試油 Preparation of sample oil

イワシ・ミールに倍量のメタノールを加え温抽出を行うこと2回，次いでメタノール，ベンゾール等量混液を用いて3回温抽出を繰り返し，抽出液は炭酸ガスを通じつゝ減圧下に溶剤を除去し試料油を得た。本油は濃褐色の粘稠油でその性状は次表のごとくである。

第 34 表 イワシ魚粉油の一般性状
Table 34. Properties of oil of sardine meal.

酸 価	Acid value	89.31	
沃素価	Iodine value	94.67	
鹸化価	Sap. value	149.3	
過酸化物価	Peroxide value (M.M./Kg.)	18	
共軛酸	Conjugated acid (%)		
	ディエン Diene		5.27
	トリエン Triene		0
	テトラエン Tetraene		0

本油を白鼠に 30 日間1日1匹宛り 0.5 g，以後 14 日間 1 g 投与したところ第 35 表の如き結果を得た。

白鼠は試験中試料を嫌悪せずよく食下したが，体重増加は対照として用いた大豆油よりも悪く，無添加群と殆んど差がなかつた。

また試験中3日間にわたり糞を集め，消化率を求めたところ第 36 表のごとき結果を得た

本結果によれば，魚粉油の消化率は対照として用いた大豆油よりも一段劣ることが判る。

第 35 表 飼 育 結 果
Table 35. Feeding record of oil of sardine meal.
(2 月14日～3 月29日, Period : From Feb. 14 to Mar. 29, 1955)

供試油 Type of fat fed	性別 Sex	体重 Body weight (g) 開始時 Initial	終了時 Last day	43 日間の増加量 Gained in 43 days	同平均 Mean weight gained (g)
無添加 None (Fat-free basal)	♂	66	79	13	
	♀	72	84	12	18
	♀	58	87	29	
大豆油 (対照) Soy bean oil (Control)	♀	64	106	42	
	♀	60	93	33	37
	♀	62	98	36	
イワシ魚粉油 Oil of sardine meal	♀	66	81	15	
	♀	57	83	26	21
	♀	67	89	22	

第 36 表 イワシ魚粉油の消化率
Table 36. Digestibility of oil of sardine meal.

供試油 Type of fat fed	総投与量 Total fat consumed (g)	糞中粗脂肪量 Total fat recovered in feces (g)	糞中粗脂肪 Crude fat in feces (%)	消化率 Coefficient of digestibility	沃素価 Iodine value of fecal fat
無添加 None		0.237	2.00		55.72
大豆油 (対照) Soy bean oil (Control)	7.5	0.364	3.03	98.5	55.86
イワシ魚粉油 Oil of sardine meal	7.5	1.630	10.65	81.6	46.16

考 察 Discussion

以上の結果より考察するに，魚粉に含まれる油は生鮮魚体に含まれている油とは違いかなり酸化されているため特に毒性を呈することはないが栄養価は低いといえよう。

文 献

(1) F. Honcamp : Das Fishchmehl als Futtermittel (1933)

第 4 章　不飽和度低き魚油及びサメ類肝油の栄養価について

Section 4. Studies on the Nutritive Value of Fish Oils and Shark Liver Oils with Low Iodine Value

前章までの研究の結果，沃素価の高い魚油でも酸化されておらぬ場合は栄養価がかなり高いことを認めた。一方魚油にはアブラガレイ油の如く沃素価の相当低いものも存在する　また筆者等はアブラボウズの体油を調べた処，沃素価低く高度不飽和酸も痕跡程度にしか含まぬことを見出したが，こうした魚油は酸化され難く，従つてそれ程保存に留意せずとも栄養価は高くて居る筈である。

そこでアブラガレイ油及びアブラボウズ油の栄養価を測定した処，果して良好な栄養価を示した。

また最近本邦においては年間 3000 トン以上のサメ肝油が生産されていると推定されるが，これ等サメ肝油のうちビタミンAをある程度以上含有するものは勿論ビタミン油原料として使用されている。しかしサメ肝油の中にはA含量の僅少なものもかなりある。こうした肝油類は硬化油とし石鹸，マーガリン等の原料ともされているが，大部分は生産地において薩摩揚げ用の油として使用されているのが現状である。しかも，業者は各種のサメ肝油を全く考慮せずに使用する為，このサメ肝油中にはスクワレンを含むものも可成りあるように思われる。事実，揚物屋はスクワレンを含むサメ肝油の方が臭気が少いと称し，かえつてスクワレン含量の多い肝油を好む傾向さえも見られる。

かくの如く多量に使用されているサメ肝油についてはビタミンA関係の報告は可成り多いが，肝油そのものの栄養価に関する研究は極めて少く，僅かに吉田[1]がアブラザメについて行つているに過ぎない。そこで筆者等は普通肝油を製造している 9 種のサメ及び 1 種のエイを選び，これ等板鰓類肝油の栄養価を測定した。

第 I 節　アブラガレイ及びアブラボウズ体油の栄養価

Chapter I. Nutritve value of oils of arrow-toothed halibut and black cod

第 37 表　供試油一般性状
Table 37. Properties of sample oils.

魚種 Kind of fish	N_D^{40}	酸価 Acid value	鹸化価 Sap. value	沃素価 Iodine value	不鹸化物 Unsap. matter (%)	六臭化物 Hexabromide (%)
アブラガレイ Arrow-toothed halibut	1.4620	1.4		83.0		6.5
アブラボウズ Black cod	1.4614	0.14	183.34	90.58	2.62	

これ等試料を用い動物試験を行つた結果は第 38, 39 表の如くである。

この結果を見るにアブラガレイ油は大豆油を上廻る値が得られた。またアブラボウズ体油の栄養価はさらに高くオリーブ油よりも良いように思われる。即ちこれ等の油のごとく酸化され難い形のものは，魚油であつても特に防酸化措置を講ずる必要がないといえよう。

なおアブラボウズは本州中部太平洋岸より北海道にかけてかなり生棲する魚種であるが，その脂肪酸組成は未検索であつた。そこでアブラボウズ油（腹肉は 48 %の粗脂肪を含む）より鉛塩アルコール法により得た液体酸（混合酸中 70.2%を占める）をエチル・エステルとし，本試料 151.5 g を用いて分溜を行つたところ第 40 表の如き結果を得た。

本結果を見るにアブラボウズの液体酸は大部分二重結合一ケの脂肪酸よりなり，魚油としては極めて特異なものであることが判る。

第 38 表 アブラガレイ油投与結果
Table 38. Feeding records of oil of arrow-toothed halibut.
(10月30日～11月29日, Period : From Oct. 30 to Nov. 29, 1951)

供試油 Type of fat fed	系統 Brood series	性別 Sex	30日間の体重 Body weight (g) 開始時 Initial	終了時 Last day	増加量 Gained in 30 days	体重増加の平均 Mean weight gained (g)
無添加 None (Fat-free basal)	D	♀	100	90	−10	−2.2
	F	♀	72	69	− 3	
	F	♀	91	87	− 4	
	G	♂	100	96	− 4	
	G	♂	86	90	4	
	H	♂	75	78	3	
	H	♀	83	81	− 2	
大豆油（対照）1.5g Soy bean oil (Control)	D	♂	112	145	33	44
	F	♂	98	143	45	
	G	♀	70	122	52	
	H	♂	77	130	53	
	H	♀	74	111	37	
アブラガレイ油 1.5g Oil of arrow-toothed halibut	D	♂	95	140	45	51
	F	♂	82	139	57	
	G	♀	70	121	51	
	H	♀	67	115	48	
	H	♂	77	131	54	

第 39 表 アブラボウズ油投与結果
Table 39. Feeding records of oil of black cod.
(9月11日～10月14日, Period : From Sept. 16 to Oct. 14, 1950)

供試油 Type of fat fed	系統 Brood series	性別 Sex	29日間の体重 Body weight (g) 開始時 Initial	終了時 Last day	増加量 Gained in 29 days	同平均 Mean weight gained (g)
無添加 None (Fat-free basal)	S	♂	89	97	8	7.5
	S	♀	85	92	7	
オリーブ油（対照）1·5g Olive oil (Control)	S	♂	88	121	33	32.0
	S	♀	73	104	31	
大豆油（対照）1.5g Soy bean oil (Control)	S	♀	76	105	29	27.5
	S	♀	71	97	26	
アブラボウズ油 1.5g Oil of black cod	S	♀	80	118	38	42.0
	S	♂	84	130	46	
	S	♀	79	122	43	
	S	♂	88	129	41	

第 40 表 アブラボウズ油液体酸エチルの分溜結果
Table 40. Fractional distillation of ethyl ester of liquid acids of black cod.

区分 Fraction	沸点 Boiling point (°C)	圧 Pressure (mm.)	得量 Quantity obtained from 151.5 g. of ethyl ester	N_D^{40}	鹸化価 Sap. value	沃素価 Iodine value	平均分子量 Mol. wt.
1	200° 以下	3	3	—	—		
2	200～220	3	6	1.4330	181.75	71.50	308.74
3	220～230	3	17.5	1.4332	181.30	74.80	308.70
4	230～235	3	26.7	1.4340	179.57	80.53	312.45
5	235～240	3	58.5	1.4373	172.47	83.54	325.32
6	240～260	3	32	1.4421	151.28	84.07	370.88
残滓 Residue			5				
			145.7				

また液体酸の多臭化物試験を行つてみたが、高度不飽和酸含量は痕跡程度であつた。

第Ⅱ節 板鰓類肝油の栄養価

Chapter Ⅱ. Nutritive value of liver oils of *Elasmobranchii*

1. 供試油 Preparation of sample oils

何れも東海区水産研究所において魚類学者が魚種の判定を行つたものを用い，採油法は煮取によつた。これ等肝油のうちスクワレンを多量に含む物としてクロコザメ肝油を選び，またA含量の比較的多い例としてシユモクザメ肝油を選んだ。試料油及び対照として用いた大豆油の一般性状は次表の如くである。

第 41 表 供試サメ肝油の一般性状
Table 41. Properties of sample oils.

供試油 Sample oil	N_D^{40}	酸価 Acid value	鹸化価 Sap. value	沃素価 Iodine value	不鹸化価 Unsap. matter (%)	スクワレン Squalene (%)	ビタミンA Vitamin A (U.S.P.U./g.)
大豆油（対照） Soy-bean oil (Control)	1.4600	2.52	195.65	127.20	1.70	0	—
ココノホシギンザメ *Chimaera barbouri*	1.4555	0.47	138.94	82.42	31.41	0	微量 Trace
ヒラガシラ Ground shark	1.4718	0.74	182.01	160.82	2.8	0.14	7700
クロコザメ *Etmopterus* sp.	1.4645	0.84	141.83	148.61	35.0	15.2	微量 Trace
アブラザメ Dog fish	1.4646	2.65	178.94	113.74	10.1	微量 Trace	微量 Trace
アカエイ Sting ray	1.4710	1.09	174.59	139.97	2.23	微量 Trace	10000
カスザメ Angel shark	1.4720	1.39	186.04	123.65	1.25	微量 Trace	微量 Trace
オシザメ *Pseudotriakis acrages*	1.4632	1.29	175.52	102.76	5.25	微量 Trace	微量 Trace
シュモクザメ Hammerhead shark	1.4775	8.04	167.38	209.93	2.48	微量 Trace	32800
オナガザメ Thresher shark	1.4630	5.44	170.14	152.22	2.7	微量 Trace	9500
ゾウザメ Goblin shark	1.4639	0.26	158.61	111.35	25.4	微量 Trace	微量 Trace

2. ココノホシギンザメ肝油の栄養価 Nutritive value of liver oil of *Chimaera barbouri*

第 42 表 ココノホシギンザメ肝油投与試験結果
Table 42. Feeding record of liver oil of *Chimaea barbouri*.
(11月1日～12月6日, Period : From Nov. 1 to Dec. 6, 1950)

供試油 Type of fat fed	系統 Brood series	性別 Sex	35日間の体重 Body weight (g) 開始時 Initial	終了時 Last day	増加量 Gained in 35 days	同平均 Mean weight gained (g.)	増加比 Rate of increase
無添加 None (Fat-free basal)	T	♀	88	111	23	23.0	
	T	♂	87	114	27		
	U	♀	85	104	19		
	V	♂	85	108	23		
大豆油 1.5g Soy-bean oil (Control)	T	♀	77	123	46	62.0	100
	T	♀	81	137	56		
	U	♀	91	160	69		
	V	♂	84	161	77		
ココノホシギンザメ肝油 1.5g Liver oil of *Chimaera barbouri*	T	♀	74	126	52	55.7	90
	U	♀	85	143	58		
	V	♀	81	131	50		
	V	♂	90	153	63		

まずココノホシギンザメ肝油について成長試験を行つた処，本肝油を投与した白鼠は何ら嫌悪することなく試料油をよく食下したが，大豆油に対する体重増加比は 90 %程度であつた。

なお試験開始後3週間目より毎日糞を集め，アルコール中に貯蔵し，この 10 日分を脱水芒硝と練り，エーテル抽出により粗脂肪を分ち，消化率を算出した。

第 43 表 ココノホシギンザメ肝油の消化率及び糞中粗脂肪の性状
Table 43. Digestibility of liver oil of *Chimaera barbouri* and analysis of fecal fat of rat.

供試油 Type of fat fed	粗脂肪 Crude oil (%)	N_D^{40}	沃素価 Iodine value	消化率 Coef. of digestibility (%)
無添加 None (Fat-free basal)	4.16	1.4889	46.82	
大豆油 (対照) Soy-bean oil (Control)	4.55	1.4867	62.9	97
ココノホシギンザメ肝油 Liver oil of *Chimaera barbouri*	11.02	1.4620	59.1	93.1

本結果によれば，ココノホシギンザメ肝油投与群の糞中粗脂肪量は大豆油又は無添加のものに較べかなり多く，従つて消化率も悪くなつた。また試験終了後直ちに白鼠を屠殺し，エーテル抽出により体各部油脂を分ち，その性状を調べた処，次表の如く試料油の相違に由来すると思われる点を認め得なかつた。

第 44 表 供試白鼠体各部油脂の性状
Table 44. Properties of rats body fats.

供試油 Type of fat fed		粗脂肪 Crude oil (%)	N_D^{40}	沃素価 Iodine value	鹸化価 Sap. value	不鹸化物 Unsap. matter (%
大豆油 (対照) Soy-bean oil (Control)	肝油 Liver oil	0.96	1.4750	100.15		
	内臓油 Viscera oil	13.09	1.4668	51.68	191.73	
	筋肉油 Muscle oil	——	1.4628	51.06	206.46	2.98
ココノホシギンザメ肝油 Liver oil *Chimaera barbouri*	肝油 Liver oil	0.70	1.4723	115.97		
	内臓油 Viscera oil	0.08	1.4609	64.92	190.95	
	筋肉油 Muscle oil	——	1.4628	59.21	204.16	3.49

ココノホシギンザメ肝油は 30 %以上の不鹸化物を含み，これは主としてセラキル・アルコール，バチル・アルコール等の高級アルコールから成ることが知られている。しかし，これ等アルコール類の栄養価の程度，ないし毒性の有無に就ては全く不明である。そこで，ココノホシギンザメ肝油の栄養価が大豆油よりも低い理由を究明する一手段として，本油より常法により不鹸化物を分ち，残りの脂肪酸部分をエチル・エステルとし，その栄養価を大豆油エチル・エステルと比較した。

第 45 表 ココノホシギンザメ脂肪酸エチルの性状
Table 45. Properties of ethyl ester of fatty acids of liver oil of *Chimaera barbouri*.

	沃素価 Iodine value	鹸化価 Sap. value
大豆油脂肪酸エチル (対照) Ethyl ester of fatty acids of soy-bean oil	117.2	
ココノホシギンザメ脂肪酸エチル Ethyl ester of fatty acids of liver oil of *Chimaera barbouri*	75.42	185.43

第 46 表 ココノホシギンザメ肝油脂肪酸エチル投与試験結果
Table 46. Feeding records of ethyl ester of mixed fatty acids of *Chimaera barbouri*-liver oil.
（5月8日～6月6日, Period : From May 8 to June 6, 1952）

供試油 Type of fat fed	系統 Brood series	性別 Sex	29日間の体重 Body weight (g.) 開始時 Initial	終了時 Last day	増加量 Gained in 29 days	同平均 Mean weight gained (g.)	増加比 Rate of increase
無添加 None (Fat-free basal)	V	♀	83	108	25	28.0	
	V	♂	92	123	31		
大豆油脂肪酸エチル・エステル（対照） 1.5 g Ethyl ester of mixed fatty acids of soy-bean oil (Control)	U	♂	78	144	66	64.2	100
	U	♀	76	132	56		
	V	♀	90	150	60		
	V	♂	86	161	75		
ココノホシギンザメ肝油脂肪酸エチル・エステル 1.5 g Ethyl ester of mixed acids of *Chimaera barbouri*	U	♂	76	154	78	71.2	111
	U	♀	75	138	63		
	V	♀	91	156	65		
	V	♂	98	167	79		

本結果によれば，ココノホシギンザメ肝油より不鹸化物を抜いた混合酸部分のエチル・エステルは豪も大豆油脂肪酸エチル・エステルに劣らぬことを認めた。即ちココノホシギンザメ肝油の栄養価が大豆油に較べ劣るのは多量に存在する不鹸化物のためと思われる。

3. ヒラガシラ，クロコザメ，アブラザメ肝油の栄養価 Nutritive value of liver oils of ground shark, dog fish, and *Etmopterus* sp.

第 47 表 動物試験結果
Table 47. Feeding records of shark liver oil.
（1月23日～2月21日, Period : From Jan. 23 to Feb. 21, 1952）

供試油 Type of fat fed	系統 Brood series	性別 Sex	29日間の体重 Body weight (g.) 開始時 Initial	終了時 Last day	増加量 Gained in 29 days	同平均 Mean weight gained (g.)	増加比 Rate of increase
無添加 None (Fat-free basal)	D	♂	97	105	8	10.5	
	D	♂	90	103	13		
大豆油（対照） 1.5 g Soy-bean oil (Control)	D	♀	96	150	54	45.2	100
	E	♂	92	136	54		
	E	♂	111	153	42		
	E	♀	121	162	41		
ヒラガシラ肝油 1.5 g Ground shark liver oil	D	♂	82	139	57	46.7	103
	D	♂	93	137	44		
	E	♀	102	146	44		
	F	♂	73	115	41		
クロコザメ肝油 1.5 g Liver oil of *Etmopterus* sp.	D	♂	92	130	38	36.3	80
	D	♀	97	127	死亡22日目		
	E	♂	104	135	31		
	F	♀	69	109	40		
アブラザメ肝油 1.5 g Dog fish liver oil	D	♀	88	132	44	46.2	102
	D	♂	100	149	49		
	E	♀	91	131	40		
	F	♂	80	132	52		

本結果を見るに，ヒラガシラ及びアブラザメ肝油は大豆油に較べ，殆んど遜色を認めなかつたが，クロコザメ肝油は一段悪く，1 匹は試験中に死亡した。これは恐らく多量のスクワレンを含有するためと思われる。

4. アカエイ，カスザメ，オシザメ，シュモクザメ，オナガザメ，ゾウザメ肝油の栄養価 Nutritive value of liver oil of sting ray, angel shark, hammerhead shark, thresher shark, goblin shark and *Pseudotriakis acrages*

第 48 表 動 物 試 験 結 果

Table 48. Feeding records of shark liver oils.

(8月24日～9月25日, Period : From Aug. 24 to Sep. 25, 1951)

供試油 Type of fat fed	性別 Sex	31日間の体重 Body weight (g.) 開始時 Initial	終了時 Last day	増加量 Gained in 31 days	同平均 Mean weight gained (g.)	増加比 Rate of increase (%)
無添加 None (Fat-free basal)	♂	122	151	29	46.0	
	♀	72	118	46		
	♂	86	143	57		
	♂	57	122	65		
	♀	113	146	33		
大豆油 (対照) 1.5g Soy-bean oil (Control)	♂	75	164	89	80.4	100
	♂	87	173	86		
	♀	55	143	88		
	♀	110	174	64		
	♂	101	176	75		
アカエイ肝油 1.5g Sting ray liver oil	♂	74	161	87	74.25	92
	♂	67	161	94		
	♀	114	163	49		
	♀	106	173	67		
カスザメ肝油 1.5g Angel shark liver oil	♂	88	158	70	81.4	101
	♂	62	160	98		
	♀	55	153	98		
	♀	97	162	65		
	♂	101	177	76		
オシザメ肝油 1.5g Liver oil of *Pseudotriakis acrages*	♂	94	166	72	78.2	97
	♀	73	145	72		
	♂	69	160	91		
	♀	64	149	85		
	♂	100	171	71		
シュモクザメ肝油 (ビタシンA32800 I.U./g) 1.5g Hammerhead shark liver oil	♀	90	134	44	49.5	61
	♂	47	104	57		
	♀	80	136	56		
	♂	75	116	41		
オナガザメ肝油 1.5g Thresher shark liver oil	♂	93	157	64	72.8	90
	♂	102	176	74		
	♂	54	155	101		
	♀	107	159	52		
ゾウザメ肝油 1.5g Goblin shark liver oil	♂	96	161	65	75.0	93
	♀	80	151	71		
	♂	70	162	92		
	♀	54	127	73		
	♂	96	170	74		

本結果によれば, シュモクザメ肝油以外は, かなり栄養価高く大豆油にさほど劣らぬ値を示した。シュモクザメ肝油だけが特に悪いのは多量のビタミンAを与えた結果になつた為ではないかと思われる。

5. 考 察 Discussion

以上の結果より考察するに従来全く不明であつたサメ, エイ等の板鰓類肝油の油脂そのものの栄養価はスクワレン, ビタミンA等を多量に含まぬ限り, かなり良いといえる。ただしセラキル, バチル・アルコール等を含む肝油はこれ等アルコール類の含有量が多いほど栄養価は低くなる。

文 献

(1) 吉田: 農化, **13**, 120 (1937)

第Ⅲ節 摘 要

Chapter Ⅲ. Summary of the section

水産動物油中には沃素価の低いものも存在するがこのような油は過酸化物を生成することも少いため特に防酸化措置を講じなくても栄養価は高く出ると予想した。即ち、こうした油は一般植物油と区別して考える必要なく、従来行つている如き動物試験法によつても充分栄養価は高く出ると考え、その代表的な例としてアブラガレイ体油を用いて試験した処、果して良好な栄養価を示した。また筆者はアブラボウズと呼ぶ深海魚は高度不飽和酸含量少く一般植物油に類似した脂肪酸組成を有することを見出したので、本油について試験した処これまた極めて優秀な栄養価を示した。

さらに板鰓類肝油について検討し次のごとき結果を得た。

（1） カスザメ，ヒラガシラ，アブラザメ，オシザメ，アカエイ等の板鰓類肝油は何ら毒性を示さず，対照として用いた大豆油の栄養価に略々匹敵する値が得られた。

（2） 31％の不鹸化物を含むココノホシギンザメ肝油は大豆油に較べ多少栄養価が劣るが，毒性を示すことはない。また不鹸化物を除いた混合脂肪酸のエチル・エステルの栄養価は大豆油混合脂肪酸エチル・エステルのそれよりも良好であつた。

（3） クロコザメ肝油の如くスクワレンを含有するもの，或いは多量のビタミンAを含むシュモクザメ肝油等の栄養価は上記諸肝油に比し一段劣る。

第5章　水産動物油に含まれる各種成分の栄養価及び毒性に関する研究

Section 5. Studies on the Nutritive Value or Toxicity of Unsaponifiable Matters in Marine Animal Oils

第Ⅰ節　バチル及びセラキル・アルコールの栄養価

Chapter Ⅰ. Nutritive value of batyl or selacyl alcohols

前章において，各種のサメ肝油の栄養価を測定した際，30％の不鹸化物を含むココノホシギンザメ肝油は対照として用いた大豆油に較べ多少栄養価が劣るが何等毒性を示さないことを知つた。また25％の不鹸化物を含むゾウザメ肝油についても略々同様の結果を得た。さらにココノホシギンザメ肝油より不鹸化物を除き混合脂肪酸を分取し，エチル・エステルとしたものは大豆油の混合脂肪酸エチル・エステルと比較し聊も栄養価が劣らぬことを認めた。これ等の結果よりココノホシギンザメ肝油の栄養価が大豆油よりも劣るのは肝油中に多量に含まれる不鹸化物のためと思われた。

辻本[1]，外山[2]等によれば，ココノホシギンザメ，ゾウザメ等の肝油の不鹸化物は主としてセラキル・アルコール，バチル・アルコール等より成り，このほかキミル・アルコール及びセラキル・アルコールよりも更に不飽和度の高いアルコールを少量含むとのことである。またスクワレン含量少く，しかも不鹸化物の多いサメ肝油は一般に上記アルコール類をかなり含有することが知られている。ところがこれ等アルコール類の栄養価の程度については全く不明である。そこで筆者等はセラキル及びバチル・アルコールをサメ肝油より分離し，その栄養価の程度を測定せんとした。

即ち，ココノホシギンザメ肝油より常法により不鹸化物を分ち，アセトンを用いて分別結晶を行い，バチル及びセラキル・アルコールを分離した。

本試料0.4gを白鼠に投与せんとした処，白鼠は非常に嫌悪し，殆んど食下しなかつた。（ココノホシギンザメ肝油として投与した時には，飼料中0.45gの不鹸化物が含まれていたが，この際白鼠は何ら嫌悪することなくよく食下した。）そこで投与量を次第に減じ，0.2g程度にまで減らしたり，あるいは大豆油と混合投与してもみたが如何にしても食下しない。また飢餓試験を行つてみたが，飢餓時においても食下せしめ得なかつた。さらに，これ等アルコールのアセテートを与えてみたが，これまた不成功に終つた。

なお，この際白鼠に0.2gの試料を無理に連続投与し，その体各部油脂の性状を調べた処，筋肉油の不鹸化物量が無添加のものに較べかなり増大することを認めた。

これ等アルコールはグリセリン・エーテルの形のものであり，これが肝油中では更に脂肪酸とエステル結合をなしている。而して白鼠はアルコールが脂肪酸とエステルを形成している時にはよく食下する。

そこで，ココノホシギンザメ肝油を分子蒸溜に附し，普通の脂肪酸グリセライドを殆んど含まず大部分がアルコール類と脂肪酸のエステルより成る区分を得た。

本試料を白鼠に投与してみると，原肝油の場合と同様，白鼠はよく食下し，何等害作用を生じない。また白鼠の糞を集め，消化率を調べた処，95％なる値が得られ，しかも排泄される不鹸化物の量は極めて僅かであつた。

以上の結果からして，バチル及びセラキル等のアルコール類は脂肪酸が結びついている時は白鼠はよく消化，吸収するが，その栄養価は極めて低いことを認めた。

1. 供試品　Preparation of sample

1951年3月青森県八戸の底曳網に入つたココノホシギンザメの肝臓より煮取により肝油を分ち，常法により不鹸化物を分離した。

この不鹸化物は淡黄色液状で，室温で一部固状物を析出し，沃素価 66，スクワレン及びビタミン A を含んでいない。

本不鹸化物をアセトンを用いて冷しながら再結すると，バチル・アルコールと思われる部分は純白色無定形結晶として沈澱する。この沈澱物を分ち，さらにアセトンを用いて再結を繰返すと融点 63°C のものが得られた。これを無水醋酸を用いてアセテートとし，分別蒸溜に附し，融点 29°C のものを得た。

本試料は沃素価 0，鹸化価 259.49（バチル・アセテートの鹸化価理論値 261.9）で融点より考え，多少キミル・アルコールが混在するものと考えられる。バチル・アルコールを濾別したアセトン溶液は減圧下にアセトンを追出し，同様アセチル化物として減圧蒸溜に附すと鹸化価 263.17（セラキル・アルコールの鹸化価理論値 263.2）のものが得られ，鹸化して free の形にしたものの沃素価は 72.0 であつた。（セラキル・アルコールの沃素価理論値 74.2）

2. バチル及びセラキル・アルコールを投与した白鼠の体各部油脂の性状 Properties of fats of rats which were fed with batyl or selacyl alcohols

白鼠にバチル・アルコール，セラキル・アルコール，ココノホシギンザメ肝油不鹸化物等をそれぞれ 0.2 g 宛強制的に連続 2 ケ月投与した後，白鼠を屠殺し，肝臓，内臓，筋肉を無水芒硝と混和し，粗脂肪を分ち，その一般性状を測定した。

第 49 表 白鼠体各部油脂の一般性状
Table 49. Properties of rats body fats.

投与試料 Type of fat fed		粗脂肪 Crude oil (%)	N_D^{40}	沃素価 Iodine value	鹸化価 Sap. value	不鹸化物 Unsap. matter (%)
無添加（対照） None (Fat-free basal)	肝油 Liver oil	2.20	1.4670	80.73	——	——
	内臓油 Viscera oil	1.83	1.4544	59.71	198.68	1.59
	筋肉油 Muscle oil	——	1.4566	57.47	200.71	1.66
バチル・アルコール Batyl alcohol	肝油 Liver oil	2.05	1.4675	78.36	——	——
	内臓油 Viscera oil	20.61	1.4530	55.15	197.67	7.97
	筋肉油 Muscle oil	——	1.4570	58.70	200.23	3.63
セラキル・アルコール Selacyl alcohol	肝油 Liver oil	2.08	1.4678	82.20	——	——
	内臓油 Viscera oil	11.35	1.4526	56.21	193.75	2.97
	筋肉油 Muscle oil	——	1.4526	56.84	200.18	5.81
ココノホシギンザメ肝油不鹸化物 Unsap. matter of liver oil of *Chimaera barbouri*	肝油 Liver oil	1.88	1.4635	77.96	——	——
	内臓油 Viscera oil	17.38	1.4525	55.60	199.21	3.19
	筋肉油 Muscle oil	——	1.4550	51.35	200.71	5.74

本結果によればアルコール類を投与した白鼠の体各部油脂には無添加群に較べ，かなり多量の不鹸化物が蓄積されることを認めた。

3. ココノホシギンザメ肝油分子蒸溜物の投与結果 Feeding record of molecular distillated liver oil of *Chimaera barbouri*

第 50 表に示すごとく平均分子量 330.3 の混合脂肪酸がバチル，セラキル・アルコールとすべて

エステルを形成しているものとすれば，不鹸化物量は大略 32.4 %となる。即ち本試料中の不鹸化物は大部分脂肪酸とエステル結合をなすと看做せるようである。

第 50 表 分子蒸溜油の一般性状
Table 50. Properties of molecular distillated liver oil of *Chimaera barbouri*.

酸価 Acid value	沃素価 Iodine value	含有混合脂肪酸 Mixed fatty acids 沃素価 Iodine value	中和価 Neut. value	平均分子量 Mol. wt.	不鹸化物 Unsap. matter (%)
1.27	78.95	89.73	179.87	330.30	32.88

同分子蒸溜不鹸化物の性状
Properties of unsaponifiable matter of above oil.

沃素価 Iodine value	ステロール (%) Sterol (ヂギトニン沈澱法)	ステロールを除いたものの沃素価 Iodine value (without sterol)	セラキル・アルコール Selacyl alcohol (%)	バチル・アルコール Batyl alcohol (%)
66.42	12.34	63.08	76.8	10.85

そこで，本試料を用い成長試験を行つた処，白鼠は何ら嫌悪することなくよく食下し，次表のごとき結果を得た。

第 51 表 動物試験結果
Table 51. Feeding records of molecular distillated liver oil of *Chimaera barbouri*.
(1月17日～1月31日, Period : From Jan. 17 to 31, 1952)

供試油 Type of fat fed	系統 Brood series	性別 Sex	14日間の体重 Body weight (g) 開始時 Initial	終了時 Last day	増加量 Gained in 14 days	同平均 Mean weight gained (g)	大豆油に対する増加比 Rate of increase
無添加 None (Fat-free basal)	M	♀	71	90	19		
大豆油（対照）1.5g Soy-bean oil (Control)	M	♀	87	117	30	30.75	100
	M	♂	82	116	34		
	M	♀	82	110	28		
	M	♂	73	104	31		
分子蒸溜油 1.5g Molecular distillated liver oil of *Chimaera barbouri*	M	♂	77	102	25	26.25	85
	M	♀	80	103	23		
	M	♂	83	110	27		
	M	♀	78	108	30		

本結果を見るに分子蒸溜油投与群は原料油を与えた場合と同程度の栄養価を示した。

また試験中の一定期間糞を集めアルコール中に貯蔵したものよりアルコールを濾別し，固形分に無水芒硝を混和し，エーテル抽出により粗脂肪を分ち，これにアルコール中に溶存している粗脂肪を加え消化率及び一般性状を調べ 52 表の如き結果を得た。(消化率は無脂肪食群の糞中粗脂肪を減じて算出した。)

本結果より考察するに，17.9g の不鹸化物を含む飼料を投与したにも拘らず，排泄物中の総不鹸化物は 0.9g に過ぎず，大部分のアルコール類は白鼠の体内に消化吸収された。

また第4章で述べたごとく，ココノホシギンザメ肝油の混合脂肪酸は大豆油を上廻る栄養価を示

第 52 表 ココノホシギンザメ肝油分子蒸溜物の消化率及び糞中粗脂肪の性状
Table 52. Digestibility of molecular distillated liver oil of *Chimaera barbouri* and properties of fecal fats.

供試油 Type of fat fed	投与量 Total fat Consumed (g)	糞量 Feces (g)	エーテル可溶物 Crude fats in feces (g)	(%)	消化率 Coef. of digestibility (%)	糞中粗脂肪 Fecal fat 酸価 A. V.	沃素価 I. V.	不鹸化物 Unsap.m (%)
大豆油（対照） Soy-bean oil (Control)	56	19.3	1.32	6.85	97.71	39.56	107.08	68.43
分子蒸溜肝油 Molecular distillated liver oil	56	24.9	2.86	11.51	95.27	31.66	76.63	68.79

同粗脂肪中の不鹸化物の性状
Properties of unsaponifiable matter of fecal fats.

供試油 Type of fat fed	沃素価 Iodine value	ステロール Sterol (%)	ステロールを除いたものの沃素価 Iodine value (without sterol)
大豆油（対照） Soy-bean oil (Control)	100.07	28.44	97.16
分子蒸溜肝油 Molecular distillated liver oil	78.19	10.62	72.19

している。そこで，これ等の結果を纏めて考えてみると，バチル，セラキル・アルコール等は，脂肪酸とエステルを形成するときは白鼠の体内で消化吸収され，それが筋肉にまでも蓄積されるが，栄養価は極めて低いといえる。ただし，これ等アルコール類は毒性を示さぬ故，こうしたアルコールを含む板鰓類肝油は食用としても無害である。

文　献

（1） 辻本：東工試 **18**, 2, 61（大12）
（2） 外山：工化 **27**, 849, 944（大13）

第Ⅱ節　スクワレンの毒性について
Chapter Ⅱ. Toxicity of squalene

白鼠にスクワレンを給与するとセボレヤ（皮脂漏症）を呈し斃死することは桜井等[1]により認められている。

筆者等もスクワレン毒を究明せんとし櫻井等の行つた試験と略々同様な方法を用いて試験した。

その結果，スクワレンを飼料に5％添加すると白鼠は烈しいセボレヤ症状を示し，大部分は1ケ月以内に死亡することを認めた。またスクワレン量を3％とした試験群のうち1匹は11日目に死亡したが，他の3匹は2ケ月以上生存し，その内かなりの体重増加を示した。

Bacon[2]等によれば，白鼠に鉱物油を投与した場合生ずる毒性はリノール酸，リノレン酸等を添加することにより防止し得るという。本報文の症状を見るにスクワレン投与により生ずるセボレヤ現象と外観がかなり類似している。そこでスクワレンにアマニ油の液体酸エチルを混合投与してみたが，その効果は全く認められなかつた。

次にスクワレンを投与した白鼠が如何なる影響を受けたかを知るためスクワレンを与えた白鼠を1日絶食せしめた後屠殺し，体各部を分けて10％NaOH酒精溶液を用いて加温液化せしめ，含有油脂を完全に鹸化後不鹸化物を分ち，不鹸化物中のステロール，炭化水素等を定量したところ，スクワレン投与鼠の毛，皮，肉，腸等には無添加群に比し，かなり多量の炭化水素が存在することを認めた。また体中のステロール量も増大することを知つた。

供試スクワレン

焼津産ヘラツノザメ及びコモザメ混合肝油をアルカリ精製後 230°C，3 mm 程度で蒸溜し，さらに金属ナトリウム5％を加え再溜し供試品とした。本スクワレンの特数は N_D^{15} 1.4890，沃素価 369.9 (wijs) である。

動物試験の結果は 53 表のごとくで，スクワレンを添加した飼料を白鼠はなんら嫌悪せずよく食下したが，いずれもセボレヤ症状を呈した。

次に第54表に示すごとくアマニ油液体酸エチルを 0.2 g 宛添加してみたが効果を認め得なかつた。ただしスクワレン3％添加群ではアマニ油液体酸エチルを加えたものの方がいくぶん体重が多くなつたが，これはスクワレンの毒性が消えたというよりもむしろ液体酸エチルを添加したために投与カロリー量が増した結果と考えるべきであろう。

スクワレンを与えた場合，これが白鼠のいかなる部分に蓄積されるかを見るため，1日1匹当り 0.5 g を 17 日間連続投与後1日絶食せしめて屠殺し，体各部を分つた。これを10％NaOH酒精

第 53 表 スクワレン投与結果
Table 53. Feeding records of squalene. (I)
(6月23日～8月26日, Period : From June 23 to Aug. 26, 1955)

飼料 Type of fat fed	性別 Sex	64日間の体重 Body weight (g) 開始時 Initial	終了時 Last day	体重の増減 Gained in 64 days	死亡までの時間 Days to death
無添加（対照） None (Fat-free basal)	♂	116	189	73	生存 Survived
	♂	94	163	69	〃 〃
	♂	106	156	50	〃 〃
スクワレン 0.3g Squalene	♂	108	172	64	生存 Survived
	♀	81	123	42	〃 〃
	♂	102	114(死亡時)	死亡	11日目 Died on 11th day
	♂	92	155	63	生存 Survived
スクワレン 0.5g Squalene	♂	113	110	−3	生存 Survived
	♀	99	85(死亡時)	死亡	33日目 Died on 33th day
	♂	102	86(死亡時)	死亡	16日目 Died on 16th day
	♂	96	87(死亡時)	死亡	23日目 Died on 23th day

第 54 表 スクワレン投与結果
Table 54. Feeding records of squalene. (II)
(9月2日～9月20日, Period : From Sept. 2 to 20, 1955)

供試油 Type of fat fed	性別 Sex	系統 Brood series	18日間の体重 Body weight (g.) 開始時 Initial	終了時 Last day	増減 Gained in 18 days	死亡までの日数 Days to death
無添加（対照） None (Fat-free basal)	♀	N	94	119	25	生存 Survived
	♀	Q	55	93	38	〃 〃
スクワレン 0.5g Squalene	♀	Q	49	63	14	生存 Survived
	♂	Q	57	75	18	〃 〃
	♂	Q	50	45(死亡)	− 5	18日目 Died on 18th day
スクワレン 0.5g+アマニ油液体酸 0.2g Squalene + Liquid acids of linseed oil	♀	Q	42	21(死亡)	−21	17日目 Died on 17th day
	♂	Q	50	19(〃)	−31	〃 〃
	♂	Q	50	27(〃)	−23	18日目 Died on 18th day

第 55 表 スクワレン投与結果
Table 55. Feeding records of squalene. (III)
(9月2日～10月4日, Period : From Sep. 2 to Oct. 4, 1955)

スクワレン 0.3g Squalene	♀	N	79	108	29	生存 Survived
	♂	N	97	132	35	〃 〃
	♂	Q	53	77	24	〃 〃
スクワレン 0.3g+アマニ油液体酸 0.2g Squalene+Liquid acid of linseed oil	♂	Q	54	98	44	生存 Survived
	♀	Q	57	91	34	〃 〃
	♂	Q	54	88	34	〃 〃

溶液と加温溶解せしめ，含有油脂を完全に鹸化し，エーテルを用いて可溶部を分ち，アルカリ液は塩酸酸性とした後エーテル抽出を行い混合脂肪酸を得た。これ等体油脂の性状は第 56 表のごとくである。

本試験中排泄された糞を集め，アルコール中に貯蔵し，エーテルで粗脂肪を分ち，その性状を見たところ第 57 表のごとき結果を得た。

これら二表の結果を見るに，白鼠の体中の脂肪酸量は減少するが炭化水素は増え，とくに毛，皮，肉，腸等では無添加群の数倍以上 10 倍にも達することを認めた。また，スクワレンはその 80 % が消化吸収されることを認めた。

次にスクワレン投与時の白鼠体中の蓄積量を見るため，1日 0.5g 宛 14 日間スクワレンを与え，翌日絶食せしめたものを屠殺し体全部を前試験同様 10%NaOH で処理し，含有不鹸化物を分ちその性状を見た。

第 56 表 スクワレン投与白鼠の体各部油脂の性状

Table 56. Properties of rats body fats which were fed squalene.

	部位 Portion	混合脂肪酸＋不鹸化物 Mixed fatty acid＋Unsap. matter (%)	脂肪酸 Fatty acids (%)	不鹸化物（生鮮肉中） Unsap. matter % in muscle	粗脂肪中不鹸化物 Unsap. matter % in fats	炭化水素 Hydrocarbons % 生鮮肉中 In muscle	炭化水素 Hydrocarbons % 粗脂肪中 In fats	不鹸化物中 In unsap. matter	不鹸化物中ステロール Sterol % in unsap. m.	生鮮肉中ステロール Sterol % in muscle
対照群（無添加） None (Fat-free basal)	毛 Hair	9.70	1.85	7.85	80.87	4.39	45.27	55.97	24.79	1.89
	皮 Skin	1.54	0.88	0.66	41.46	0.092	6.05	1.46	13.89	0.08
	肉 Muscle	4.35	3.16	1.19	27.37	0.057	1.32	4.85	12.07	0.14
	肝臓 Liver	2.87	2.17	0.70	24.44	0.062	2.15	8.82	24.41	0.17
	腸 Intestine	3.95	2.21	1.74	61.56	0.119	3.02	4.91		
スクワレン投与群 Squalene	毛 Hair	18.54	1.48	17.06	91.98	11.20	60.43	65.70	12.62	2.15
	皮 Skin	3.86	0.29	3.65	94.33	0.68	17.61	18.67	6.78	0.25
	肉 Muscle	0.95	0.29	0.63	68.44	0.20	20.98	30.66	11.50	0.07
	肝臓 Liver	2.14	1.04	0.66	31.04	0.061	2.86	9.21	21.66	0.22
	腸 Intestine	3.92	0.72	3.20	81.56	1.53	39.22	48.09		

第 57 表 スクワレン投与白鼠の糞中粗脂肪の性状

Table 57. Properties of fecal fats which were fed squalene.

スクワレン投与量 Amt. of squalene	匹数 Total No. of rats	投与日数 Feeding days	糞量 Wt. of feces (g)	糞中粗脂肪 Crude fats % in feces	スクワレン投与量 Total squalene consumed	N_D^{10}	粗脂肪 Crude fat 沃素価 (Wijs) I. V.	粗脂肪 Crude fat 鹸化価 Sap. V.	不鹸化物 Unsap. matter 不鹸化物 Unsap. m. (%)	不鹸化物 Unsap. matter 炭化水素 Hydrocarbon (%)	不鹸化物 Unsap. matter ステロール Sterol (%)	スクワレン消化率 Coef. of squalene
対照（無添加） None (Fat-free basal)	68	17	37.3	5.36	0	1.4832	110.8	100.49	37.3	29.84	28.05	
0.5 g/day	62	17	10.377	19.39	31	1.4875	333.0	7.94	99.13	79.60	2.29	83.48

第 58 表 スクワレン投与白鼠体中炭化水素蓄積量
Table 58. Amounts of hydrocarbons in rats which were fed squalene.

( ) 内は体重 100 g に対する割合
( ) Rate to 100 g rats

供試油 Type of fat fed	匹数 No. of rats	総体重 Total wt. (g)	スクワレン投与量 Total squalene consumed (g)	日数 Feeding days	総脂肪酸 Total fatty acid (g)	不鹸化物 Unsaponifiable matter 総量 Total wt. (g)	体重に対する% Rate to body wt.	炭化水素 Hydrocarbon (%)	体中総炭化水素 Hydrocarbon (g)	ステロール Sterol (%)	体中総ステロール Total wt. of sterol in rats (g)
無添加 None	2	192	——	14	10.4949 (5.4611)	0.2469 (0.1285)	0.13	5.78	0.01427 (0.0074)	47.44	0.1171 (0.0609)
スクワレン 0.5 g/day Squalene	4	326	27.8	14	9.9125 (3.0406)	1.0919 (0.3349)	0.33	41.41	0.4521 (0.1386)	30.98	0.3382 (0.1037)

第 59 表 スクワレン消化率
Table 59. Digestibility of squalene.

供試油 Type of fat fed	匹数 No. of rats	投与日数 Days of feeding	糞中粗脂肪 Amt. of fats in feces (g.)	鹸化価 Sap. value	不鹸化物 Unsaponifiable matter %	炭化水素 Hydrocarbon (%)	炭化水素 Hydrocarbon (g)	スクワレン消化率 Coef. of digestibility
無添加 None	2	14	0.588 (0.3062)	94.07	64.08	5.98	0.0352 (0.0183)	
スクワレン 0.5 g/day Squalene	4	14	16.9425 (5.1972)	——	99.21	45.89	7.7136 (2.3661)	72.2

以上の結果を見るにスクワレンの消化率は前試験の値に近似し，72％なる値を示した。しかしスクワレン投与群の糞中には対照群に比較し，炭化水素以外の不鹸化物がはるかに多量に存在する。この不鹸化物は恐らく給与したスクワレンに由来するものであろう。また白鼠の体中には対照群の2.5倍程度の不鹸化物が存在したが，この量はスクワレン総投与量の1.6％程度である。更に糞中の炭化水素量は投与量の33％である点を考慮する時，投与したスクワレンの65％は体内において他の物質に変化したと思われる。

従来の報告[3]によればスクワレンを投与した白鼠の体にはステロールが増加するとされているが本試験においても，ステロール量は対照群の2倍近い値となつた。

摘　　要

スクワレン投与によりセボレヤ症状を呈した白鼠の体中には無添加群の2.5倍程度の炭化水素が蓄積されることを認めた。本炭化水素は腸壁より吸収されたスクワレンが毛，皮等に蓄積されたものと思われる。しかし，スクワレン大量投与によるセボレヤ発生原因については今後の研究にまつ点が多い。

文　　献

（1） 桜井，増原：食研報 **7**, 107 (1953)
（2） E. K. Bacon, S. Lassen, S. M. Greenberg, J. W. Mehl and H. J. Deuel, Jr: J. Nutrition **47**, 383 (1952)
（3） Heilbron, I. M., Kamm, E. D., and Owens, W. M.: J. Chem. Soc., 1630 (1926)
G. M. Dauben et al.: J. Biol. Chem. **202**, 487 (1953)
Robert G. Langton and Konrad Bloch; J. Biol. Chem. **200**, 129, 134 (1953)
G. Popjak: Arch. Biochem. Biophys. **48**, 102 (1954)

第Ⅲ節　高級アルコールと脂肪酸のエステルの毒性について

Chapter Ⅲ. Toxicity of ester of fatty acids with higher alcohols

前節においては水産動物油中の特殊成分であるバチル，セラキル・アルコール，スクワレン或いは高度不飽和酸の栄養価ないし毒性の本態を明かにしたが，なおバラムツ，マツコウ鯨油等にはオレイル・オレエート，セチル・オレエート等の特殊成分が含まれる。そこでこれ等の栄養価ないし毒性の本態を明かにせんと試みた。

佐橋[1]はマツコウ鯨油を白鼠に与えるとセボレヤ（皮脂漏症）を生ずることを認め，さらに染川[2]はこの問題について多くの報告を行い，マツコウ鯨油投与時のセボレヤ発生を検討した。即ち同氏の得た結果のうち，高級アルコール及びその脂肪酸エステルとセボレヤ現象との関係に関する部分を要約すると

（1） マツコウ鯨油中に含まれるオレイル・アルコールを分取して，白鼠に与えてもセボレヤは起らず，オレイル・アルコールが原油中に存在しているような形，即ち，オレイル・オレエートの如き結合をなす時これを大量に与えるとセボレヤを生ずる。ただしオレイル・パルミテート及びセチル・オレエートを投与してもこの症状は認められぬ。

（2） マツコウ鯨油の還元物はセボレヤを生ぜぬが，飼料中15％添加すると白鼠は斃死する。

（3） Oleyl-Cinnamate, Cholesteryl Oleate 及び鯨油脂肪酸のコレステロール・エステル等はマツコウ鯨油同様のセボレヤを発生する。

以上のごとき結果より染川はマツコウ鯨油大量投与によるセボレヤ発生には次式の如き構造を必要とすると結論している。

$$CH_3\cdots\cdots CH=CH\cdots\cdots CH_2O\cdot OC\cdot CH_2\cdots\cdots CH=CH\cdots\cdots CH_3$$

即ち上記のごときエステル結合の両側に必ず一ケづつの二重結合を有することが必要条件である

というのである。

しかるに筆者等は，通常の脂肪酸はその不飽和性を増しても栄養価に何ら悪影響を及ぼさないことを認めている。即ち不飽和性と毒性との間には特に関係はないとし，このことは高級アルコールについても同様ではないかと考えた。

ところが上記染川の試験ではセチル・オレエート，オレイル・ステアレートはセボレヤを生じないのに対し，オレイル・オレエートのみはセボレヤを生じ，筆者等の根本的な考えとは異つている。そこで筆者等はアルコールの不飽和性とセボレヤの発生は無関係であろうと考えた。

即ち，オレイル・アルコールに限らず，高級アルコールは不飽和性の有無にかゝわらず，高級アルコールであるということだけで毒性を示し，その脂肪酸エステルはセチル・オレエートやオレイル・ステアレートのような形の場合でもセボレヤは発生し，さらにオレイル・オレエートを水添したものでもセボレヤにかゝるであろうと予想した。この考えを証明する為，まず予備試験としてマツコウ鯨油より分離したオレイル・アルコール及び本アルコールルと純オレイン酸より合成したオレイル・オレエートの毒性を白鼠により測つた処，染川の認めているごとく，オレイル・アルコールには相当の毒性が認められ，白鼠は何れも斃死したがセボレヤは現れなかつた。一方オレイル・オレエート投与群は何れもセボレヤ症状を呈し斃死する。なおこの際，飼料中 10 %の試料を添加してもセボレヤは起らず，15 %ではじめてセボレヤとなつた。そのため以後の試験は何れも 15 %投与により行つた。

なお染川は前記の如くマツコウ油の水添物はセボレヤを生じないと報じているが，この際同氏の使用した水添物は沃素価 1.22 で殆んど極度硬化に近いものであつた。そこでこの結果が正しいものとすればオレイル・オレエートを部分水添したものはある程度のセボレヤ症状を呈し，不飽和度の減少につれ，毒性は弱められる筈と考えられる。

但しこの際，直接オレイル・オレエートを還元すると生成物の融点が上り，白鼠が食下し得ぬこと，或いはたとえ食下しても白鼠の体温より融点が高いと体内で融けず，吸収が不良となる恐れがある。そこでオレイル・アルコールを部分水添及びオクタデシル・アルコール迄極度硬化し，このものにオレイン酸をつけたものを試料とした。即ち，染川の報告によればこのような試料を用いても同氏のいう両側の二重結合中一方は半減又は消失している故，セボレヤの発生は沃素価が減じたものでは遅れ，またオクタデシル・オレエートでは全く起らぬ筈である。ところが筆者等の試験結果ではこの両者は全く同時期に殆んど同様なセボレヤ症状を呈し，白鼠は何れも斃死した。

なお念のためオレイル・オレエートを直接部分水添したものについても試験を行つてみたが同様セボレヤを呈し斃死した。

さらにオレイル・ステアレート及びセチル・オレエートを合成し，試験を行つたがこれまた染川の報告とは異り，何れもセボレヤを呈し斃死した。またオレイル・オレエートを投与し，セボレヤを起して斃死した白鼠の筋肉に含まれる粗脂肪を分離し，その一般特数を調べた処，鹸化価は133.90を示した。

なお本結果の正確を期するため，同様試験を3回繰返したが何れの結果も略々同様であつた。

以上の結果よりして筆者等はオレイル・アルコールの白鼠に対する毒性はかなり強いがセボレヤは生じないこと，またオレイル・オレエートはセボレヤを生ずること，以上2点においては染川と全く同一の結果を得たが

（1） セチル・オレエート及びオレイル・ステアレートを白鼠に与えてもセボレヤは生ずる。

（2） オレイル・アルコールの部分水添物，即ちオレイル・アルコールとオクタデシル・アルコールとの混合物，及びオクタデシル・アルコールとオレイン酸のエステルはセボレヤとなる

（3） オレイル・オレエートの部分水添物，即ち二重結合を消失したもの及びもとのまゝの形のものとの混合物もセボレヤを生ずる。

以上の点については染川の実験とは全く異つた結果を得た。

供試油

（1） オレイン酸エチル：常法により得たツバキ油混合脂肪酸より鉛塩アルコール法により固体酸を分ち，液体酸部分をエチル・エステルとし分溜使用した。

（2） オレイル・アルコール：マツコウ油不鹸化物に3倍量のアセトンを加え，2°C に一夜放置し，析出する固体部分を濾別した後，減圧のもとに炭酸ガス気流中でアセトンを追出し，真空蒸溜を行い 178°C～182°C（3 mm）の溜分を集めた。

（3） オレイル・オレエート：上記オレイル・アルコール及びオレイン酸エチルより得たオレイン酸の当量混合物を枝つきフラスコに入れ，炭酸ガスを通じつゝ，減圧（12 mm）のもとに 180°C に8時間加熱し，生成する水を除きつゝオレイル・オレエートを合成せしめ，更にこれを温メタノールで振盪し，未反応のオレイル・アルコール及びオレイン酸を除去した。

（4） オレイル・アルコール部分水添物とオレイン酸のエステル：オレイル・アルコールをラネー触媒のもとに常圧で還元し，沃素価 55.63 とし，オレイル・アルコール及びオクタデシル・アルコールの混合物を作り，これとオレイン酸よりエステルを合成した。

（5） オクタデシル・オレエート：オレイル・アルコールを同様極度硬化し，沃素価 2.03 まで下げた後エステルとした。

（6） オレイル・オレエート部分水添物：オレイル・オレエートを同様にして還元した。

（7） セチル・オレエート：市販セチル・アルコールをアセチル化し真空蒸溜により分溜したもの（鹸化価 192.80，理論値 197.56）と，オレイン酸より合成した。

（8） オレイル・ステアレート：ステアリン酸は市販品をメチル・エステルとし分溜したもの（鹸化価 190.25，理論値 197.56）を用い，本品とオレイル・アルコールより合成した。

これ等試料の一般特数は次表のごとくである。

第 60 表 供試油の一般性状
Table 60. Properties of samples used in the experiments.

供試油名 Sample oil	酸価 Acid value	沃素価 Iodine value	鹸化価 Sap. value	不鹸化物 Unsap. matter (%)
（1） オレイン酸エチル（対照）（理論値） Ethyl ester of oleic acid (Control) (Theoretical)		79.87 (81.75)	182.30 (180.69)	
（2） オレイル・アルコール（理論値） Oleyl alcohol (Theoretical)		92.77 (94.71)	アセテート 178.68 (180.90)	
（3） オレイル・オレエート（理論値） Oleyl oleate (Theoretical)	1.25	93.06 (95.42)	107.68 (105.62)	49.85 (48.73)
（4） オレイル・アルコール部分水添物とオレイン酸のエステル Ester of oleic acid and partially reduced prod. of oleyl alcohol	2.56	74.06	103.78	49.96
（5） オクタデシル・オレエート Octadecyl oleate	1.43	46.66	108.06	51.40
（6） オレイル・オレエート部分水添物 Partially reduced prod. of oleyl oleate		54.26		
（7） セチル・オレエート（理論値） Cetyl oleate (Theoretical)	1.62	55.36 (52.10)	109.87 (110.66)	42.30 (46.16)
（8） オレイル・ステアレート（理論値） Oleyl stearate (Theoretical)	1.79	46.90 (47.36)	108.37 (104.87)	48.83 (48.56)

1. オレイル・アルコール及びオレイル・オレエート投与結果 Feeding records of oleyl alcohol and oleyl oleate

まず予備試験としてオレイル・アルコール及びオレイル・オレエートを夫々 1.5 g 白鼠に投与し飼育試験を行つてみた。

第 61 表 動物試験結果 (♂)
Table 61. Feeding records.
(5月26日～6月5日, Period : From May 26 to June 5, 1953)

供試油 Type of fat fed	体重 Body weight (g) 試験開始時 Initial	同終了時 Last day	体重の増減 Gain or loss in body wt.	同平均 Mean wt. gained (g)	セボレヤ発生の有無 Forming of seborrhea
無添加 None (Fat-free basal)	108	120	12	13	
	93	107	14		
(1) オレイン酸エチル (対照) Ethyl ester of oleic acid 1.5 g	101	122	21	22.6	
	112	130	18		
	117	135	18		
	110	139	29		
	117	144	27		
(2) オレイル・アルコール Oleyl alcohol 1.5 g	111	100	−11 (死亡5日目) Died on 5th day		(−)
	113	110	− 3 (〃 〃) 〃 〃		(−)
	109	109	0 (〃 2日目) 〃 2nd day		(−)
	102	97	− 5 (〃 5日目) 〃 5th day		(−)
	105	103	− 2 (〃 〃) 〃 〃		(−)
(3) オレイル・オレエート Oleyl oleate 1.5 g	106	100	− 6 (死亡10日目) Died on 10th day		(+)
	111	116	5 (〃 5日目) 〃 5th day		(+)
	115	104	−11 (〃 10日目) 〃 10th day		(+)
	110	111	1 (〃 7日目) 〃 7th day		(+)

本結果を見るにオレイル・オレエートを投与した白鼠は何れも烈しいセボレヤ症状を呈し 10 日以内に斃死した。一方オレイル・アルコール投与群はセボレヤにはならなかつたが 5 日以内に死亡し，毒性はオレイル・オレエートよりも強いように思われた。

2. オレイル・アルコール水添物投与結果 Feeding records of reduced products of oleyl oleate

次に試料 No. 4, 5 として示したオレイル・アルコール水添物とオレイン酸のエステルについて試験し，第 62 表の如き結果を得た。

即ち何れの群もセボレヤ症状を呈し，10 日以内に死亡した。

なおこれ等セボレヤを呈した白鼠の内臓及び筋肉を別々に芒硝と練り，エーテルで粗脂肪を分ち，その一般性状を調べた処，第 63 表のごとき結果を得た。

即ち，内臓及び筋肉中に含まれる粗脂肪は何れも鹸化価低く，多量の不鹸化物を含むことを認めた。また内臓油の沃素価は投与試料の沃素価の減少に比例して低くなり，不鹸化物の沃素価に就ても同様のことを認めた。

なおオレイル・オレエートを与えた筋肉油に就ては再試験を行つたが，鹸化価 127.38 なる値が得られた。

3. セチル・オレエート，オレイル・ステアレート及びオレイル・オレエート部分水添物投与結果 Feeding redords of cetyl oleate, oleyl stearate, and partially reduced products of oleyl oleate

次にセチル・オレエート，オレイル・ステアレート及びオレイル・オレエートの部分水添物について試験を行い，第 64 表の如き結果を得た。

その結果は染川の得た結果とは全く異り，何れもセボレヤを呈し斃死した。

第 62 表 動物試験結果
Table 62. Feeding records.
(9月10日～20日, Period : From Sept. 10 to 20, 1953)

供試油 Type of fat fed	系統 Brood series	性別 Sex	体重 Body weight (g) 試験開始時 Initial	同終了時 Last day	体重の増減 Gain or loss in body wt. (g)	同平均 Mean wt. gained (g)	セボレヤの無生有無 Forming of seborrhea
無添加 None (Fat-free basal)	B	♂	110	114	4	6	
	B	♀	96	102	6		
	B	♀	85	95	10		
	C	♀	105	109	4		
(3) オレイル・オレエート Oleyl oleate 1.5 g	B	♀	90	71	−19 (死亡 3 日目) Died on 3rd day		(+)
	B	♀	95	98	3 (〃 3 日目) 〃 8th day		(+)
	B	♂	76	68	− 8 (〃 〃) 〃 〃		(+)
	D	♀	126	98	−28 (〃 10 日目) 〃 10th day		(+)
(4) オレイル・アルコール部分水添物とオレイン酸のエステル Ester of oleic acid and partially reduced prod. of oleyl alcohol 1.5 g	B	♀	89	80	− 9 (死亡 10 日目) Died on 10th day		(+)
	B	♀	92	73	−19 (〃 9 日目) 〃 9th day		(+)
	C	♀	90	63	−27 (〃 10 日目) 〃 10th day		(+)
	D	♀	111	101	−10 (〃 〃) 〃 〃		(+)
(5) オクタデシル・オレエート Octadecyl oleate 1.5 g	B	♀	92	81	−11 (死亡 10 日目) Died on 10th day		(+)
	B	♀	91	68	−23 (〃 〃) 〃 〃		(+)
	C	♀	81	71	−10 (〃 8 日目) 〃 8th day		(+)
	D	♀	106	110	4 (〃 4 日目) 〃 4th day		(+)

第 63 表 供試白鼠体各部油脂の一般特数
Table 63. Properties of the rats body fats after feeding experiments.

供試油 Sample oil	白鼠の体脂 Rats body fats	鹸化価 Sap. value	沃素価 Iodine value	不鹸化物 Unsap. matter (%)	混合脂肪酸 Mixed fatty acid 沃素価 Iodine value	中和価 Neut. value	平均分子量 Mol. wt.	不鹸化物 Unsap. matter 沃素価 Iodine value	アセテートの鹸化価 Sap. value of acetate
(3) オレイル・オレエート Oleyl oleate	内臓油 Viscera oil	103.77	87.64	48.20	90.47	190.90	293.91	87.08	100.39
	筋肉油 Muscle oil	133.90		60.48		200.83	279.38		30.13
(4) オレイル・アルコール部分水添物とオレイン酸のエステル Ester of oleic acid and partially reduced prod. of oleyl alcohol	内臓油 Viscera oil	98.56	70.85	45.39	94.40	203.14	276.20	57.00	105.04
	筋肉油 Muscle oil	130.59		42.65		215.50	260.36		32.08
(5) オクタデシル・オレエート Octadecyl oleate	内臓油 Viscera oil	110.11	56.81	44.38	96.19	213.17	263.17	8.76	135.52
	筋肉油 Muscle oil	180.90		23.33		172.35	325.54		65.62

第 64 表 動物試験結果
Table 64. Feeding records.
(12月15日～28日, Period : From Dec. 15 to 28, 1953)

供試油 Type of fat fed	系統 Brood series	性別 Sex	体重 Body weight (g) 試験開始時 Initial	体重 Body weight (g) 同終了時 Last day	体重の増減 Gain or loss in body wt. (g)	セボレヤ発生の有無 Forming of seborrhea
(6) オレイル・オレエート部分水添物 Partially reduced prod. of oleyl oleate 1.5 g	M	♀	78	79	1 (死亡 6 日目) Died on 6th day	(+)
	M	♀	64	64	0 (〃 2 日目) 〃 2nd day	(+)
	M	♂	69	65	− 4 (〃 6 日目) 〃 6th day	(+)
	M	♂	100	88	−12	(+)
(7) セチル・オレエート Cetyl oleate 1.5 g	M	♀	75	70	− 5 (死亡 6 日目) Died on 6th day	(+)
	M	♀	78	75	− 3 (〃 〃) 〃 〃	(+)
	M	♂	69	66	− 3 (〃 4 日目) 〃 4th day	(+)
	M	♂	103	101	− 2 (〃 7 日目) 〃 7th day	(+)
(8) オレイル・ステアレート Oleyl stearate 1.5 g	M	♀	87	60	−27 (死亡 13 日目) Died on 13th day	(+)
	M	♀	69	61	− 8 (〃 7 日目) 〃 7th day	(+)
	M	♀	79	67	−12 (〃 6 日目) 〃 6th day	(+)

4. 考察 Discussion

以上の結果より考察するにマツコウ油の大量投与によるセボレヤの発生は,染川の認めたごとく,高級アルコールと脂肪酸がエステル結合をする場合,その両側に 1 ケづつの二重結合を必要とするとはいえぬ。即ち高級アルコール及び脂肪酸はその不飽和性の有無にかゝわらず,単にエステル結合のものであれば,何れもセボレヤ症状を呈し,緒言で述べた著者等の予想が正しかつたといえる。ただしこの際脂肪酸の分子量が非常に小さい場合は如何なる結果となるか,試験を行わなかつたため結論出来ぬが,少くも C_{16}～C_{18} 程度の脂肪酸においては上記の結論は間違いない。

では染川は何故筆者等と異つた結果を得たかというに,オレイル・パルミネート,セチル・オレエートについては詳細な実験を行わなかつた為,マツコウ還元油については極度硬化した為融点が上り体内で吸収し得なかつたのではないかと思われる。

また前記の如くオレイル・オレエートを投与し,セボレヤ症状を起さしめた白鼠の内臓及び筋肉中の粗脂肪が鹸化価低く,多量の不鹸化物を含むことを見出したが,一方染川はオレイル・オレエートを与えセボレヤ症状を呈した白鼠の毛に含まれる粗脂肪よりオレイル・アルコールを分離している。このことを結びつけて考える時,オレイル・アルコールを大量投与した白鼠は体内でこれ等エステルの分解が円滑に行われず,エステルが体組織に蓄積され,これがセボレヤ発生の直接原因となる如く思われる。

5. 摘要 Summary of the chapter

マツコウ鯨油を大量投与した白鼠に発生するセボレヤの原因を突止めるため,白鼠を用いて試験を行い,次の結果を得た。

(1) マツコウ鯨油に含まれるオレイル・オレエートは白鼠に対してセボレヤを生ぜしめる。一方オレイル・アルコールはセボレヤを起さしめぬが,その毒性はオレイル・オレエートよりも強いように思われる。

(2) オレイル・アルコールの部分水添物(即ちオレイル・アルコール及びオクタデシル・アルコールの混合物)及び極度硬化したオクタデシル・アルコールとオレイン酸のエステルまたはオレ

イル・オレエートの部分水添物は何れも顕著なセボレヤを起す。またオレイル・ステアレート，セチル・オレエート等を投与した白鼠にも同様セボレヤが発生し何れも斃死した。これ等の結果は従来出されていた染川の報告とは全く異るものである。

（3） オレイル・オレエート大量投与によりセボレヤを生じた白鼠の内臓及び筋肉に含まれる粗脂肪は鹸化価低く，多量の不鹸化物を含むところより考え，与えたオレイル・オレエートがそのまゝの形で組織中に蓄積し，それがセボレヤ発生の原因となるように思われる。

文　　献

（1） Y. Sahashi : Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **20**, 245 (1933), **23**, 264 (1934)

（2） E. Somekawa: ibid., **38**, 304 (1941) **38**, 497 (1941) **39**, 313 (1942) **39**, 410 (1942) **42**, 67, 72 (1947) **44**, 74 (1949)

第 6 章　水産動物油の食用化について

Section 6. Studies on the Utilization of Marine Animal Oils

第 2 ～4 章において得た結果から水産動物油の食用化の原則ともなる点を要約してみると，

（1） 水産動物油の栄養価はかなり高いが，これ等油脂は一般に酸化され易く，そのため栄養価が低下し易い。

（2） 高度不飽和酸含量の少い水産動物油はとくに防酸化措置を講じなくても安定な為，そのまま食用に向けることが出来る。但し，こうした油でも魚油臭をもつ場合が多い故，脱臭法を考案する必要がある。

（3） 高度不飽和酸の多い油は，油の酸化を防ぐことなしにはその儘食用化し得ない。但し，油を安定な形に直せば，たとえ不飽和度が可成り高くても栄養価の高い食用油とすることが出来る。

水産動物油は通常硬化油としマーガリンとされているが，その現状は既に頭打ちに近い状態である。そこで上記の諸点を留意した上で，水産動物油の食用化を試みんと二，三の実験を行つた。

まず液状油による食用化を計らんとし半硬化油及び重合油の製造を試みた。即ち，イワシ油，鯨油等は，完全に硬化せずとも，分子中の不安定な二重結合さえ飽和しておけば油は安定となり，これはたとえ沃素価が高くても前述の結論よりすれば栄養価は高く出る筈と考えた。

第Ⅰ節　水産動物油の半硬化による食用化

Chapter Ⅰ. Preparation of edible oils from marine animal oils by slight reduction

従来硬化油の栄養価については多くの報告があるが[1),2)] これ等は何れもマーガリン原料としての硬化油の栄養価という概念にとらわれ過ぎ，何れも沃素価60以下のものについて試験を行つている。そのため融点が高くなり，その結果 Evans, Lepkovsky[3)], Langwarthy[4)] 等も報じている如く，体温より融点が高くなると吸収が悪くなることは当然考えられる。この点を考慮し，下記のごとき試験を行つた。

即ち，イワシ油を僅か水素添加しその栄養価を測定した処，予想のごとく沃素価を 90 程度に下げた半硬化油の栄養価は極めて高く，対照として用いたバター脂を上廻る値が得られた。

また本半硬化油より分離した沃素価 123 の液体酸エチルはオレイン酸と変らぬ値を示した。

一方ナガス鯨油についても同様の試験を行つたが，ナガス原油の栄養価はかなり高く，水素添加により栄養価は高められぬことを認めた。

さらに水産動物油の液状油による食用化の一方法として，重合油を作り，試験を行つた結果，軽度重合によりかなり栄養価の高いものが得られた。また重合を行わしめる際添加する触媒によつても栄養価に差を生ずることを認めた。ただし，筆者等の試製品は味，臭い等の点においてはなお完全とはいい難く，この点は今後の研究に待たねばならぬ。

以下個々の試験結果を記述する。

1. 硬化イワシ油の栄養価　Nutritive value of hardened saidine oil

供試油

イワシ油をアルカリ精製後白土処理したものを出発油とし，これにシリコン・ラネー触媒を Ni として 5 % 加え，常圧 150°C で水素添加し，沃素価 110, 90, 62 のものを製した。また対照としては市販天然バターを熱水で洗滌後乾燥したものを使用した。これ等供試油の性状は第 65 表の如くである。

本試料を用い動物試験を行つた結果は第 66 表のごとくである。

本結果を見るに普通マーガリン原料として使用する硬化油よりも沃素価の高い半硬化油は何れも良好な栄養価を示した。しかも沃素価 90 のものはバターに較べ優るとも劣らない値が得られた。

第 65 表 供試油の一般性状
Table 65 Properties of hardened sardine oils.

	N_D^{40}	融点 M. P. °C	酸価 Acid value	沃素価 Iodine value	鹸化価 Sap. value	ライヘルト・マイスル価 R. M. V.	ポレンスケ価 P. V.	不鹸化物 Unsap. matter%
バター脂（対照） Butter fat (Control)	1.4470	26.8～34.7	11.4	40.21	219.7	23.03	1.45	3.47
イワシ原油 Original sardine oil	1.4605	26.8	0.3	166				0.75
硬化イワシ油 I Hardened sardine oil I	1.4588	28.2	3.1	110.0	193			
硬化イワシ油 II Hardened sardine oil II	1.4533	27.0～31.6	2.1	90.1	194			
硬化イワシ油 III Hardened sardine oil III	1.4515	28.4～37.0	3.5	62.3	192			

第 66 表 動物試験結果
Table 66. Feeding records of hardened sardine oils.
（3 月12日～5 月 7 日, Period : From March 12 to May 7, 1948）

供試油 Type of fat fed	系統 Brood series	性別 Sex	56 日間の体重 Body weight in 56 days (g) 開始時 Initial	終了時 Last day	増加量 Gained	同平均 Mean weight gained (g)	バター脂に対する増加比 Rate of increase
無添加 None (Fat-free basal	K	♀	78	90	12	16.7	
	L	♀	69	80	11		
	M	♀	76	92	16		
	N	♂	78	106	28		
バター脂（対照） 1g Butter fat (Control)	K	♀	82	130	48	56.7	100
	L	♂	72	129	57		
	M	♀	70	126	56		
	N	♂	74	140	66		
硬化イワシ油 I （沃素価 110） 1g Hardened sardine oil I	L	♂	72	124	52	50.3	88
	M	♀	78	120	42		
	N	♀	64	121	57		
硬化イワシ油 II （沃素価 90） 1g Hardened sardir e oil II	K	♂	82	148	66	61.2	108
	L	♀	64	118	54		
	M	♀	76	130	54		
	N	♀	56	122	66		
	N	♂	68	134	66		
硬化イワシ油 III （沃素価 62） 1g Hardened sardine oil III	K	♀	81	116	35	47.8	84
	L	♀	65	101	36		
	M	♂	82	134	52		
	N	♀	58	115	57		
	N	♂	63	122	59		

2. 硬化イワシ油中に含まれる各種脂肪酸の栄養価 Nutritive value of component fatty acids of hardened oil

前記試験において沃素価 90 のイワシ硬化油の栄養価は極めて高いことを認めたが，この試料油中にはかなりの飽和酸及び硬化の際生成した個体不飽和酸を含んでいる。また二重結合を一分子内に 1 ケ以上持つものも当然存在すると考えられる。さらにイワシ油は C_{18} 酸よりも炭素数の多い脂肪酸を含んでいる。

こうした組成のイワシ硬化油が栄養価高しとされるバター脂に劣らぬ栄養価を示したという事実は，第 1～3 章において述べた筆者等の主張に適合した結果といえる。

この筆者等の主張を再確認する意味から沃素価 88 のイワシ硬化油を作り，これを出発油として，含有脂肪酸を分ち，その各々について動物試験を行つてみた。

即ち，まず硬化油より常法により混合酸を作り，鉛塩アルコール法により固体酸と液体酸に分別した。次に固体酸は Bertram[7] の方法により飽和酸と不飽和酸に分ち，後者は再度鉛塩アルコール法に附して混在する液体酸を出来る限り除いた。

第 67 表 硬化イワシ油より脂肪酸の分別
Table 67. Fractionation of component fatty acids of hardened sardine oil.

硬化イワシ油（沃素価 88）
Hardened sardine oil (Iodine value 88)

固体酸（47%）（沃素価 41）
Solid acid (Iodine value 41)

液体酸（53%）
Liquid acids

飽和酸（22.48%）
Saturated acids

不飽和固体酸（24.52%）
Solid unsaturated acids

これ等試料をエチル・エステルとし，精製のため減圧蒸溜に附した。その一般性状は次表のごとくである。

第 68 表 硬化イワシ油中の各種脂肪酸エチルの性状
Table 68. Properties of component fatty acids of hardened sardine oil.

	N_D^{40}	沃素価 Iodine value	鹸化価 Sap. value
オレイン酸エチル（対照） Ethyl ester of oleic acid (Control)	1.4417	78.99	183.95
液体酸エチル Ethyl ester of liquid acids	1.4475	123.39	169.27
固体不飽和酸エチル Ethyl ester of solid unsatd. acids	1.4465	88.06	181.17
飽和酸エチル Ethyl ester of satd. acids	1.4336	0	187.10

本試料を白鼠に 1 日 1 匹当り 1.5 g 宛投与し，次の如き結果を得た。

第 69 表 硬化イワシ油液体酸投与結果
Table 69. Feeding records of component fatty acids of hardened sardine oil.
（12月 1 日～29日，Period : From Dec. 1 to 29, 1949）

供試油 Type of fat fed	系統 Brood series	性別 Sex	28日間の体重 Body weight (g) 開始時 Initial	終了時 Last day	増加量 Gained in 28 days	同平均 Mean weight gained (g)
無添加 None (Fat-free basal)	G	♀	89	93	4	−1.5
	H	♀	82	77	−5	
	H	♀	88	85	−3	
	H	♂	80	78	−2	
オレイン酸エチル（対照） 1.5 g Ethyl ester of oleic acid (Control)	G	♀	88	120	32	30.0
	H	♀	82	113	31	
	H	♂	96	126	30	
	H	♂	82	109	27	
液体酸エチル 1.5 g Ethyl ester of liquid acids	G	♂	90	126	36	30.7
	G	♀	73	102	29	
	H	♀	93	123	30	
	H	♂	76	104	28	

本結果を見るに白鼠は液体酸エチルを何ら嫌悪することなくよく食下し，対照として用いたオレイン酸エチルとの間に差を認めなかつた。また個体不飽和酸については第70表の如き結果を得た。

第 70 表 個体不飽和酸エチル投与結果
Table 70. Feeding records of ethyl ester of solid unsaturated acids.
（1 月22日～2 月19日，Period : From Jan. 22 to Feb. 19, 1952）

供試油 Type of fat fed	系統 Brood series	性別 Sex	28日間の体重 Body weight (g) 開始時 Initial	終了時 Last day	増加量 Gained in 28 days	同平均 Mean weight gained (g)
オレイン酸エチル（対照） 1.5 g Ethyl ester of oleic acid (Control)	N	♀	108	145	37	40.7
	O	♂	73	138	65	
	P	♀	105	125	20	
固体不飽和酸エチル 1.5 g Ethyl ester of solid unsatd. acids	N	♀	113	155	42	38.3
	O	♂	89	130	49	
	P	♀	95	119	24	

第 71 表 固体不飽和酸エチル投与結果
Table 71. Feeding records of ethyl ester of solid unsaturated acids.
(6月3日～17日, Period : From June 3 to 17, 1952)

供試油 Type of fat fed	系統 Brood series	性別 Sex	14日間の体重 Body weight (g) 開始時 Initial	終了時 Last day	増加量 Gained in 14 days	同平均 Mean weight gained (g)
無添加 None (Fat-free basal)	W	♂	106	117	11	13.3
	W	♂	89	104	15	
	W	♀	88	102	14	
	X	♀	99	110	11	
	X	♂	98	115	17	
	Y	♂	108	120	12	
オレイン酸エチル (対照) 1.5g Ethyl ester of oleic acid (Control)	W	♀	85	111	26	25.8
	W	♂	96	127	31	
	X	♀	93	110	17	
	Y	♂	112	140	28	
	Y	♀	99	126	27	
固体不飽和酸エチル 1.5g Ethyl ester of solid unsatd. acids	W	♀	85	105	20	24.4
	W	♂	105	131	26	
	X	♀	95	120	25	
	Y	♀	99	124	25	
	Y	♂	113	139	26	

以上の結果を見るに固体不飽和酸エチル投与群はオレイン酸エチルに多少劣つた。

第 72 表 飽和酸エチル投与結果
Table 72. Feeding records of ethyl ester of saturated acids.
(2月23日～3月23日, Period : From Feb. 23 to March 23, 1950)

供試油 Type of fat fed	系統 Brood series	性別 Sex	28日間の体重 Body weight (g) 開始時 Initial	終了時 Last day	増加量 Gained in 28 days	同平均 Mean weight gained (g)
無添加 None (Fat-free basal)	M	♀	104	119	17	18.25
	M	♂	112	130	18	
	O	♂	93	114	21	
	P	♀	86	103	17	
オレイン酸エチル (対照) 1.5g Ethyl ester of oleic acid (Control)	M	♂	108	152	42	35.8
	O	♀	109	142	33	
	O	♂	118	156	38	
	P	♀	107	137	30	
	P	♂	104	140	36	
飽和酸エチル 1.5g Ethyl ester of saturated acids	M	♀	106	127	21	27.2
	M	♂	110	145	35	
	O	♀	101	126	25	
	O	♂	116	144	28	
	P	♂	102	129	27	

本結果を見るに，飽和酸エチルの栄養価は明かにオレイン酸よりも劣り，このことは危険率 5 % で結論できる。

以上の結果より考察するに，硬化イワシ油中に含まれる二重結合 1 ケ以上，炭素数 C_{18} 以上の脂肪酸の栄養価はオレイン酸に劣らず，筆者等の主張の正しいことを裏付けるものといえた。

3. ナガス硬化油の栄養価 Nutritive value of hardened fin whale oil

前記試験において，半硬化したイワシ油は酸化され難く，沃素価が高くても栄養価が高いことを認めたが，水産動物油としての量もっとも多きナガス鯨油を同様処理により食用化し得ぬやと思い試験を行つた。

供試油

ナガス鯨油をアルカリ精製後白土処理したものを出発油とし，シリコン・ラネー触媒を用い 160°C で硬化せしめた。

第 73 表 ナガス硬化油の一般性状
Table 73. Properties of hardened fin whale oil.

供試油 Sample oil	N_D^{40}	酸価 Acid value	沃素価 Iodine value	鹸化価 Sap. value	中和価 Neut. value	融点 M. P. °C	不鹸化物% Unsap. matter
バター脂（対照） Butter fat (Control)	1.4540	1.13	40.21	230.51		32～33	
ナガス原油 Original fin whale oil	1.4645	1.70	103.5	201.07	208.01		3.89
ナガス硬化油 I Hardened fin whale oil I	1.4612	1.30	74.11	199.43		27～28	
同 II Hardened fin whale oil II	1.4587	1.00	49.09	199.04		36～38	

これ等試料油をそれぞれ 1.5 g 投与した結果は次表のごとくである。

第 74 表 ナガス硬化油投与結果
Table 74. Feeding records of hardened fin whale oil.
（9 月30日～10月25日, Period : From Sep. 30 to Oct. 25, 1949）

供試油 Type of fat fed	系統 Brood series	性別 Sex	26日間の体重 Body weight (g) 開始時 Initial	終了時 Last day	増加量 Gained in 26 days	同平均 Mean weight gained (g)	バターに対する比 Rate of increase (%)
無添加 None (Fat-free basal)	S	♂	93	96	3		
	U	♀	103	103	0		
	V	♀	93	98	5	1.8	
	W	♂	98	100	2		
	W	♀	87	86	−1		
バター脂（対照） Butter fat (Control)	S	♀	92	130	38		
	T	♂	81	125	44		
	T	♀	74	116	42	37.8	100
	V	♂	111	140	29		
	W	♀	94	130	36		
ナガス原油 1.5g Original fin whale oil	S	♀	97	131	34		
	T	♂	95	118	23		
	U	♂	95	132	37	31.6	82
	V	♀	94	129	35		
	W	♀	102	131	29		
ナガス硬化油 I 1.5g Hardened fin whale oil I	S	♀	101	134	33		
	T	♂	82	114	32		
	T	♀	84	112	28	29.8	77
	V	♂	108	142	34		
	W	♀	90	112	22		
ナガス硬化油 II 1.5g Hardened fin whale oil II	T	♀	79	112	33		
	T	♂	82	112	30		
	U	♂	97	124	27	25	65
	V	♀	97	130	33		
	W	♀	82	104	22		

本結果を見るに白鼠は何れも正常な発育を遂げ外観的には何ら毒性は現れない。このうちバター脂を投与したものの体重増加は最も大であり，他の油に較べて優秀であることは推計学的にも危険率 1～10 % で結論し得る。またナガス原油は硬化油よりも良い値を示したが，これは高度不飽和酸含量が 5 %程度（多臭化物法による）で一般にいわれる鯨油の高度不飽和酸含量よりもかなり少いため，酸化されにくかつたと思われる。なお試験中白鼠の糞尿中の粗脂肪を定量し，消化率（1 週間の平均値）を求めた結果は 75 表のごとくである。

即ち，何れもかなり消化吸収されることを認めた。以上の結果より見て，ナガス原油の栄養価は相当高く，同時に試験した硬化油よりも良好な値を示した。

そこで脱臭程度の軽度水添油を用い再度試験を行つてみた。

軽度水添ナガス油は前記試験よりも良くなつたが，ナガス原油に劣つた。即ち，ナガス油は，脱臭方法さえ見出せれば，なんら硬化せぬものが一番良いといえる。

第 75 表 供試油の消化率
Table 75. Digestibility of hardened fin whale oils.

供試油 Type of fat fed	糞中粗脂肪 Fecal fats in feces (%)	消化率 Coef. of digestibility (%)	糞中粗脂肪の性状 沃素値 Iodine value	Fecal fat N_D^{40}
無添加 None (Fat-free basal)	3.87			
バター脂 Butter fat	5.57	98.29	58.0	1.4716
ナガス原油 Original fin whale oil	7.85	96.02	66.8	1.4786
ナガス硬化油 I Hardened fin whale oil I	6.35	97.52	75.1	1.4735
同 II Hardened fin whale oil II	7.39	96.48	73.8	1.4820

第 76 表 軽度水添ナガス油の性状
Table 76. Properties of slight hardened fin whale oil.

N_D^{40}	酸価 Acid value	沃素価 Iodine value	鹸化価 Sap. value
1.4638	1.13	92.95	201.94

第 77 表 軽度水添ナガス油投与結果
Table 77. Feeding records of slight hardened fin whale oil.
(11月15日～12月15日, Period : From Nov. 15 to Dec. 15, 1949)

供試油 Type of fat fed	系統 Brood series	性別 Sex	30間日の体重 Body weight (g) 開始時 Initial	終了時 Last day	増加量 Gained in 30 days	同平均 Mean weight gained (g)	バターに対する増加比 Rate of increase (%)
無添加 None (Fat-free basal)	C	♂	90	108	18	15	
	D	♀	65	80	15		
	E	♂	67	81	14		
	F	♀	67	80	13		
バター脂 (対照) 1.5g Butter fat (Control)	C	♂	83	147	64	59.5	100
	D	♀	62	122	60		
	E	♀	63	115	52		
	F	♂	70	132	62		
ナガス原油 1.5g Original fin whale oil	C	♀	90	149	59	56.3	95
	C	♂	83	144	61		
	D	♀	66	123	57		
	F	♂	64	112	48		
軽度水添ナガス油 1.5g Slight hardened fin whale oil	C	♂	85	138	53	50.5	85
	C	♀	72	117	45		
	D	♀	66	120	54		
	E	♂	72	122	50		

文　献

(1) 鈴木：東化, 381 (大 9)
(2) Drummond : Biochem. J., **13**, 81 (1919)
(3) H. M. Evans and S. Lepkovsky : J. Biol. Chem. **96**, 169 (1933)
(4) Langworthy : Ind. Eng. Chem. **15**, 276 (1923)
(5) S. H. Bertram : Z. Unters. Lebensm., **55**, 182 (1928)

第 II 節　水産動物油の重合による食用化

Chapter II. Preparation of edible oils from marine animal oils by polymerization

筆者等は本研究の第 2 章第 I 節において，過酸化物が生成せぬような状態で重合せしめた高度不

飽和酸は酸化に対して安定であり，しかも栄養価の高いことを認めた。この結果によれば不飽和酸含有量多く，従つて酸化され易いため栄養価が低下しがちな水産動物油を重合油とし，酸化に対して安定な形に直せば，その栄養価を高いままに保てる筈である。またアブラガレイとか一部サメ肝油のごとく酸化されにくいが魚油臭を有する為そのまま食用としにくいものも重合操作により脱臭が可能となれば甚だ好都合である。

さらに重合油は簡単な装置により製造し得る故，消費が頭打ち状態に近いマーガリンに代る安価な液状食用油として供給出来れば，国民栄養の上から見ても望ましいといえる。

従来重合油の栄養価については幾つかの報告があるが，Werner[1]，Hugel[2] 等によれば真空又は窒素ガス気流中で重合せしめ分解物を蒸溜で除いて製した重合油は無味，無臭，安定な形のもので，その消化率は 94 % であり，これはフライ油，油漬罐詰用油として十分使用し得ると述べている。一方 Farmer[3] はアマニ油の重合油は栄養価が低下すると述べ，Lassen[4] 等は重合イワシ油の消化率は重合の進むにつれ低下することを見ている。また Crampton[5] 等はアマニ油を使つて一連の研究を行い重合油中に生ずる分子間重合物が毒性を呈するとした。また佐々木[6] 等がイワシ及びカレイの軽度酸化重合油をパンクレアチンを用いて人工消化試験を行つた処，軽度重合油は原油より僅か消化率が良くなり，過度のものはやゝ悪くなる傾向があることを認めた。また桜井等[7] はナガス重合油の栄養価を白鼠を用いて試験し，飼料に 20 % 添加した場合は毒性が現れ，白鼠は大部分斃死し，10 % 以下では毒性を示さず熱量源として相当利用されると述べている。また柿沼[8] 等が同一のナガス重合油を用いて人体試験を行つた結果では消化吸収率は 90.2 % であつた。

これ等の報告を吟味してみると，重合油の栄養価を良しとするものと，不良とするものとに大別される。このうち不良とするものは，何れも 250°C 前後の高温重合のものが多く，また加熱時間もかなり長い。一方，良しとするものは比較的低温で短時間重合を行つている。

即ち，重合油の栄養価は製造条件により可成りの違いがあり，一口に論じ得ない。

そこで筆者等はイワシ油，サメ肝油，鯨油等を使つて各種の重合油を製造し，重合条件による栄養価の差異を検討した。

1. 重合イワシ油の栄養価 Nutritive value of polymerized sardine oil

供試油：イワシ油をアルカリ精製後白土処理したものを出発油とし，これに酸性白土を触媒として 2 % 加え炭酸ガスを吹込みつゝ 170°C で重合せしめた。なお対照として沃素価 93 のイワシ硬化油を用いたのは，前節に於て沃素価 90 前後のイワシ硬化油の栄養価はバター脂に比して劣らないという結果を得ている為である。

第 78 表 イワシ重合油一般性状
Table 78. Properties of polymerized sardine oils.

試料 Sample oil	粘度（レッドウッド）秒 Viscosity (Redwood sec.) 88°	99°	比粘度 V. I.	酸価 A. V.	沃素価 I. V.	分子量 Mol. wt.
イワシ硬化油 Hardened sardine oil					93.4	
イワシ原油 Original sardine oil	118	41.5	152.4	0.3	170.7	770.8
イワシ重合油 I (170° 1時間加熱) Polymerized sardine oil I	119	42.0	155.1	1.55	169.9	790.0
〃 II (170° 4時間加熱) Polymerized sardine oil II	127	42.5	151.6	2.17	168.7	790.5
〃 III (170° 5時間加熱) Polymerized sardine oil III	148	45.0	150.1	2.23	165.7	915.0
〃 IV (170° 7時間加熱) Polymerized sardine oil IV	272	53.0	130.1	2.48	145.5	1467.2

第 79 表 動 物 試 験 結 果

Table 79. Feeding records of polymerized sardine oils.
(3月9日～4月5日, Period : From March 9 to April 5, 1949)

供試油 Type of fat fed	系統 Brood series	性別 Sex	28日間の増加体重 Body wt. gained in 28 days (g)	同平均 Mean wt. gained (g)
イワシ硬化油（対照） Hardened sardine oil (Control)	T	♂	49	52.8
	U	♀	37	
	V	♂	50	
	W	♂	62	
	X	♀	62	
	Y	♀	57	
イワシ原油 1.5g Original sardine oil	T	♀	29	38.3
	U	♀	39	
	V	♂	42	
	W	♂	50	
	X	♂	30	
	Y	♀	40	
イワシ重合油 I 1.5g Polymerized sardine oil I	T	♂	39	36.0
	U	♂	43	
	V	♀	28	
	W	♀	37	
	X	♀	25	
	Y	♂	44	
イワシ重合油 II 1.5g Polymerized sardine oil II	T	♂	47	43.3
	U	♂	49	
	V	♀	35	
	W	♀	33	
	X	♀	44	
	Y	♂	52	
イワシ重合油 III 1.5g Polymerized sardine oil III	T	♂	41	44.5
	U	♂	45	
	V	♀	43	
	W	♀	38	
	X	♀	55	
	Y	♂	45	
イワシ重合油 IV 1.5g Polymerized sardine oil IV	T	♂	27	32.7
	U	♂	32	
	V	♀	38	
	W	♀	27	
	X	♀	38	
	Y	♀	34	

本結果によれば白鼠は何れも正常な成長を遂げ，毒性は現れなかつた。なお本試験の際イワシ原油は酸化を防ぐための特別の措置をとらなかつた為，やゝ酸化された傾向があり，そのため栄養価が幾分低く出過ぎたと思われる。また 4～5 時間重合油はかなり良く，この値は沃素価 60 程度の硬化油に匹敵すると思われる。一方7時間重合せしめたものはやゝ劣るようにも見えるが，4～5時間重合油が7時間重合油よりも良いとは統計的にはいえぬ。

供試白鼠は試験終了後直ちに屠殺し，内臓各部の油脂を抽出し，その性状を見た。

第 80 表 白 鼠 体 各 部 の 粗 脂 肪 量 (%)

Table 80. Amounts of fats of rats which were fed polymerized oil.

供試油名 Sample oil	イワシ硬化油 Hardened sardien oil	イワシ原油 Original sardine oil	イワシ重合油 I Polymerized sardine oil I	同 III Polymerized sardine oil III	同 IV Polymerized sardine oil IV
肝臓 Liver	3.20	1.51	3.37	2.88	1.93
内臓一般 Viscera	15.32	12.54	16.14	13.05	13.10
筋肉 Muscle	8.55	6.97	10.05	9.24	8.91

第 81 表 白鼠体各部油脂の性状
Table 81. Properties of rats body fat.

供試油名 Sample oil		イワシ硬化油 Hardened sardine oil	イワシ原油 Original sardine oil	イワシ重合油 I Polymerized sardine oil I	同 II Polymerized sardine oil II	同 IV Polymerized sardine oil IV
酸価 Acid value	肝油 Liver oil	19.27	7.58	14.29	9.02	13.13
	筋肉油 Muscle oil	1.96	3.53	2.86	1.75	3.52
沃素価 Iodine value	肝油 Liver oil	56.01	80.08	94.69	99.29	79.62
	内臓油 Viscera oil	71.97	86.21	93.12	81.31	70.07
	筋肉油 Muscle oil	77.12	79.63	81.68	80.29	73.72
N_D^{40}	肝油 Liver oil	1.4752	——	1.4610	1.4670	1.4580
	内臓油 Viscera oil	1.4560	1.4570	1.4605	1.4555	1.4530
	筋肉油 Muscle oil	1.4593	1.4595	1.4605	1.4602	1.4590

これ等の結果を見るに重合油を与えた白鼠の体各部の油脂の沃素価は何れも硬化油を与えたものよりも高くなつている。しかし沃素価の高い油を摂取すると体脂の沃素価が高くなることは従来よりよく知られたことであり，白鼠はこの程度の重合油は消化吸収するように思われる。

そこで重合油が毒性を示す場合はさらに重合程度が進んだものと思われた。このことを確めるため炭酸ガス中 170°C で43時間重合せしめたもの及び 120°C で空気を吹込みつゝ 20時間重合せしめたものを作り試験を行つてみた。

第 82 表 高度重合イワシ油の性状
Table 82. Properties of super-polymerized sardine oil.

試料名 Sample oil	粘度（レッドウッド）秒 Viscosity (Redwood sec.) 38°	99°	酸価 Acid value	沃素価 Iodine value
高度重合イワシ油 I (170°C 43時間) Polymerized oil I (170°C 43 hrs.)	4740	320	12.71	108.3
同 II (200°C 20時間空気吹込) Polymerized oil II (200°C 20 hrs.)		827	7.7	94.0

第 83 表 動物試験結果
Table 83. Feeding records of super-polymerized sardine oil.
（6月17日～7月19日, Period : From June 17 to July 19, 1949)

供試油 Type of fat fed	系統 Brood series	性別 Sex	33日間の体重 Body weight (g) 開始時 Initial	終了時 Last day	増加量 Gained in 33 days	同平均 Mean wt. gained (g)
無添加 None (Fat-free basal)	F	♀	110	131	21	20
	H	♀	74	90	16	
	J	♀	73	96	23	
高度重合イワシ油 I 1.5g Polymerized oil I	D	♂	111	163	52	53.2
	E	♂	96	148	52	
	E	♀	83	137	54	
	E	♂	93	148	55	
同 II 1.5g Polymerized oil II	D	♂	106	156	50	53.5
	E	♀	97	148	51	
	E	♂	87	142	55	
	E	♂	95	153	58	

本結果によれば，この程度の高度重合油でも毒性は現れず，白鼠は正常な発育を遂げた。

2. 触媒差によるイワシ重合油の栄養価の差異 Difference in nutritive value of polymerized sardine oils by various catalytic agents

前試験において，重合イワシ油は製造条件によつては可成りの栄養価を示すことを認めた。

この重合油製造の際，数パセーントの触媒を油脂に添加すると重合反応が著しく促進される。この触媒としては各種のものが使われているが，例えば無機物としては酸化アルミ，水酸化アルミ，無水塩化アルミ，酸化石灰，亜鉛末，無水塩化亜鉛，銅粉末，酸性白土等があり，さらに有機物としてはイソプレン，アンソラキノン等多くのものが挙げられる。

この触媒の種類により重合油の生成機構は異り，且つ重合生成物の性状も著しく異なる。例えば酸性白土を加えた場合と，無水塩化アルミを用いた場合とを比較してみると，同一の原料油から同一沃素価の重合油を製しても，粘度及び分子量に可成りの差を生ずる。即ち，その一例として脂肪酸エステルを重合せしめてみると，塩化アルミを触媒としたものは，通常の方法では蒸溜し得ないような高分子のものを可成り生成している。そこで，重合油製造の際よく使用される酸性白土と塩化アルミとを用いて同じイワシ油を重合せしめ，触媒の差による栄養価の差異を試験してみた。

供試油

精製イワシ油に無水塩化アルミニウム又は酸性白土を2%加えて重合油を作つた。即ち，塩化アルミを加えたものは 75°C で 15 時間及び 22 時間炭酸ガスを吹込みつゝ重合せしめ，その沃素価を 146 及び 139 とし，反応終了後白土を加えて脱塩素を行つた。一方酸性白土を加えたものは沃素価を前者に出来る限り合せる如く 170°C で 10 時間及び 25 時間加熱した。

これ等試料油の性状は次表の如くである。

第 84 表 イワシ重合油の性状
Table 84. Properties of polymerized sardine oil.

試料油 Sample oil	粘度（レッドウッド）秒 Viscosity (Redwood sec.) 38°	粘度 99°	酸価 Acid value	鹸化価 Sap. value	沃素価 Iodine value	不鹸化物 Unsap. matter (%)
大豆油（対照） Soy-bean oil (Control)			2.52		127.20	
塩化アルミ触媒重合油 I（75°C 15 時間） Polymerized sardine oil I (75°C. 15 hrs. with $AlCl_3$)	188.3	52.5	2.81	181.25	146.1	
同 II（75°C 22 時間） Polymerized sardine oil II (75°C. 22 hrs. with $AlCl_3$)	393	71.5	3.04	179.67	139.3	1.1
酸性白土触媒重合油 I（170°C 10 時間） Polymerized sardine oil I (170°C. 10 hrs. with J.A.C*)	189.2	52.1	2.96	182.35	147.5	
同 II（170°C 25 時間） Polymerized sardine oil II (170°C. 25 hrs. with J.A.C)	395.5	70.3	2.56	183.65	126.6	1.1

* Japanese acid clay

これ等重合油を用いて動物試験を行い 85 表のごとき結果を得た。

本結果より見るに酸性白土触媒による重合油の栄養価は塩化アルミ触媒を用いたものに較べはるかに良いことを知つた。

また 86 表に示すごとく糞中の粗脂肪を定量した結果からも酸性白土を用いたものの方がよく吸収されることを認めた。

なお試験終了後直ち白鼠を屠殺し，体各部油脂の性状を見たが 87 表のごとく対照油添加群に較べ大なる差異を認め得なかつた。

以上の結果から考察するに，酸性白土触媒を用い，比較的軽度重合せしめたイワシ油の栄養価はそれ程低くないことを認めた。また重合を行わしめる際空気中で加熱攪拌を行うよりも真空又は炭酸ガス中で重合せしめたものの方が良いことを知つた。

第 85 表 動 物 試 験 結 果
Table 85. Feeding records of polymerized sardine oil.
（9 月13日～10月13日, Period : From Sept. 13 to Oct. 13, 1950）

供試油 Type of fat fed	系統 Brood series	性別 Sex	30日間の体重 Body weight (g) 開始時 Initial	終了時 Last day	増加量 Gained in 30 days	同平均 Mean wt. gained (g)
無添加 None (Fat-free basal)	P	♀	128	135	7	13.33
	Q	♀	121	142	21	
	R	♀	110	128	12	
大豆油（対照）1.5g Soy-bean oil (Control)	P	♀	137	156	19	25.5
	Q	♀	141	162	21	
	Q	♂	147	178	31	
	R	♂	125	156	31	
塩化アルミ触媒重合油 I 1.5g Polymerized sardine oil I with $AlCl_3$	P	♂	109	123	14	8.25
	Q	♂	100	107	7	
	R	♀	99	103	4	
	R	♂	79	87	8	
同上 II 1.5g Polymerized sardine oil II with $AlCl_3$	P	♂	85	90	5	12.75
	Q	♂	99	124	25	
	R	♀	67	78	11	
	R	♂	77	87	10	
酸性白土触媒重合油 I 1.5g Polymerized sardine oil II with japanese acid clay	P	♂	103	133	30	23
	Q	♂	128	158	30	
	R	♀	107	124	17	
	R	♂	97	112	15	
同上 II 1.5g Polymerized sardine oil II with japanese acid clay	P	♂	105	140	35	31.75
	Q	♂	121	155	34	
	R	♀	77	107	30	
	R	♂	123	151	28	

第 86 表 糞中粗脂肪量（乾物に対する%）
Table 86. Amounts of fecal fats (Dry matter %).

供試油 Sample oil	粗脂肪 Crude fat (%)
無添加 None (Fat-free basal)	1.53
塩化アルミ触媒重合油 I Polymerized sardine oil I with $AlCl_3$	9.39
同 II Polymerized sardine oil II with $AlCl_3$	7.30
酸性白土触媒重合油 I Polymerized sardine oil I with J.A.C.	4.72
同 II Polymerized sardine oil II with J.A.C.	5.79

第 87 表 供試白鼠体各部油脂の性状
Table 87. Properties of rats body fats which were fed polymerized sardine oils.

供試油 Sample oil			粗脂肪 Crude fat (%)	沃素価 Iodine value
無添加 None (Fat-free basal)	肝油	Liver oil	1.05	92.61
	内臓油	Viscera oil	4.4	58.34
	筋肉油	Muscle oil	7.2	58.95
大豆油（対照） Soy-bean oil (Control)	肝油	Liver oil	0.96	113.70
	内臓油	Viscera oil	3.76	83.40
	筋肉油	Muscle oil	9.3	61.99
塩化アルミ触媒重合油 I Polymerized sardine oil I with $AlCl_3$	肝油	Liver oil	1.23	——
	内臓油	Viscera oil	1.59	71.66
	筋肉油	Muscle oil	4.61	54.93
酸性白土触媒重合油 I Polymerized sardine oil I with J.A.C.	肝油	Liver oil	1.09	103.40
	内臓油	Viscera oil	——	61.77
	筋肉油	Muscle oil	11.55	51.48

3. アブラザメ重合肝油の栄養価 Nutritive value of polymerized dog fish liver oil

前記試験において，重合イワシ油の栄養価はそれ程劣らぬことを認めたが，重合イワシ油は臭気及び味の点では未だ完全とはいえず，食用化するにはなお研究の余地がある。

筆者等は第4章においてカスザメ，オシザメ，ヒラガシラ，アブラザメ等の肝油は大豆油に略々匹敵する栄養価を有することを認めたが，これ等肝油類は何れも多少腥臭を有する為，このまま食用とすることは不適当である。そこでこれ等サメ肝油を重合油とすれば腥臭が消失し，また栄養価も更に高められて食用油となし得るのではないかと思つた。

即ち，煮取により採油したアブラザメ肝油を試料油とし，白土触媒のもとに重合油を作り，うち一部はさらに減圧蒸気脱臭を行つた。この脱臭油は臭気少く味の点を改良すれば充分食用化し得るものである。

これ等試料を用いて動物試験を行つた結果，重合油の栄養価は極めて高いことを認めた。

供試油

小名浜産アブラザメ肝臓より肝油を作り，本油7に対し市販大豆油3を加えたものを出発油とした。即ち，本油に酸性白土を1%触媒として加え，炭酸ガス気流中で 150°C, 70 分攪拌重合せしめた後石灰1%を加え濾過した。なお試料の一部をとり減圧下（8 mm）に3時間蒸気蒸溜に附し，脱臭精製を行つた。

第 88 表 供試油の一般性状
Table 88. Properties of sample oils.

	粘度（レッドウッド秒）Viscosity (Redwood sec.) 38°	99°	酸価 Acid value	沃素価 Iodine value	鹸化価 Sap. value	不鹸化物 Unsap. matter (%)	ビタミンA Amt. of vitamin A
I 大豆油（対照） Soy-bean oil (Control)			2.52	127.20	195.65		
II アブラザメ原肝油（30%大豆油を含む） Dog fish liver oil (Contd. 30% soy-bean oil)			1.07	116.93	178.94	7.7	痕跡 Trace
III 同 重合油 Polymerized products of above oil (150°C. 70 min. in CO_2)	188.5	52	2.65	115.91	184.16		〃
IV 同 脱臭重合油 Deodorized products of above oil	193.0	52	2.10	115.40	115.50		

これ等試料を用い動物試験を行い次表のごとき結果を得た。

第 89 表 動物試験結果
Table 89. Feeding records of polymerized dog fish liver oil.
（12月19日，1952～1月17日，Period : From Dec. 19, 1952 to Jan. 17, 1953）

供試油 Type of fat fed	系統 Brood series	性別 Sex	29日間の体重 Body weight (g) 開始時 Initial	終了時 Last day	増加量 Gained in 29 days	同平均 Mean wt. gained (g)	大豆油に対する比 Rate of increase
無添加 None (Fat-free basal)	G	♂	92	102	10	14.5	
	G	♀	74	94	20		
	K	♀	98	112	14		
	L	♂	69	83	14		
I 大豆油（対照） 1.5 g Soy-bean oil (Control)	G	♂	81	140	59	56.25	100
	K	♀	100	163	63		
	L	♂	98	145	47		
	L	♂	83	139	56		
II アブラザメ原肝油（含30%大豆油） 1.5 g Original dog fish liver oil	K	♂	103	160	57	50.5	90
	L	♂	90	140	50		
	L	♀	86	128	42		
	L	♂	85	138	53		

Ⅲアブラザメ重合油 1.5 g Polymerized product of above oil	K	♂	107	173	66	61.3	109
	L	♀	90	142	52		
	L	♂	80	146	66		
Ⅳ同脱臭重合油 1.5 g Deodorized product of above oil	G	♂	62	136	74	63.75	113
	K	♂	105	166	61		
	L	♀	90	148	58		
	L	♂	81	143	62		

試験中白鼠は試料を何ら嫌悪することなくよく食下した。試験の結果を見るに重合油及びその脱臭油は原肝油よりもはるかに良い値を得，このことは統計的にも証明できる．また統計的には結論し得ないが大豆油を上廻る値を示した。なお脱臭した重合油が単なる重合油よりも僅かではあるが良い値を示したのは恐らく重合操作により生じた栄養的に悪いと思われる分解物が蒸気蒸溜により除かれた為ではないかと思われる。

アブラザメ重合肝油はイワシ重合油に較べ数等食べ易い故今後研究を進めれば充分使用し得るといえよう。

4. ナガス重合油の栄養価 Nutritive value of polymerized fin whale oil

供試油

ナガス鯨油をアルカリ精製後白土処理したものを出発油とし，これに酸性白土を触媒として2％加え炭酸ガスを吹込みつゝ攪拌し，170°C で4時間及び 18 時間重合せしめた。これ等試料油の性は次表の如くである。

第 90 表 ナガス重合油の性状
Table 90. Properties of polymerized fin whale oil.

供試油 Sample oil	N_D^{40}	酸価 Acid value	沃素価 Iodine value	鹸化価 Sap. value	中和価 Neut. value	粘度（レッドウッド秒） Viscosity (Redwood sec.) 38°	99°
バター脂（対照） Butter fat (Control)	1.4540	1.13	40.21	230.51			
ナガス原油 Original fin whale oil	1.4645	1.70	103.5	201.07	208.0	155	46
4時間重合油 Polymerized fin whale oil (170°C. 4 hrs.)	1.4654	2.88	97.3	200.65	208.73	181	51
18時間重合油 Polymerized fin whale oil (170°C. 18hrs.)	1.4670	3.75	85.0	205.19	203.79	279	61

本試料油を用い動物試験を行い第 91 表のごとき結果を得た。

本試験において白鼠は何れも正常な発育を遂げ，外観的には何ら毒性が認められなかった。バター脂添加群は体重増加量最も多く，他の油脂に較べ優秀であることは推計的にも危険率 1～10％で結論出来る。またナガス原油の栄養価は重合油よりも良好であった。（18 時間重合油が原油よりも悪いことは危険率 10％で結論し得る。）一方重合油は重合が進むにつれて栄養価値が低下するようである。

なお本試験中，白鼠の糞尿中の粗脂肪を定量し，無脂肪区の排泄物中の粗脂肪を減じ，添加油の消化率（1週間の平均）及び糞中粗脂肪の性状を調べた処第 92 表のごとき結果を得た。

本結果を見るにナガス重合油は可成り良く消化されることが判る。

以上の結果及び前節で行ったナガス硬化油の試験を併せ考えるとき，ナガス鯨油の栄養価はかなり高い故あまり手を加え過ぎぬ方がよく，手を加えるにしてもせいぜい脱臭程度に止めるべきだと思われた。

そこで 170°C，30 分重合せしめたものを作り白鼠に与えてみた。（第 93 表）

本結果によれば，脱臭程度に僅か重合せしめた場合は前試験よりも栄養価が高くなり，ナガス原油とさほど変らぬ値を得た。

この軽度重合油は臭気少く，液体油として食用としても，さほど不味ではない。

第 91 表 動 物 試 験 結 果
Table 91. Feeding records of polymerized fin whale oils.
(9月30日～10月25日, Period : From Sep. 30 to Oct. 25, 1949)

供試油 Type of fat fed	系統 Brood series	性別 Sex	26日間の体重 Body weight (g) 開始時 Initial	終了時 Last day	増加量 Gained in 26 days.	同平均 Mean wt. gained (g)	ナガス原油に対する増加比 Rate of increase
無添加 None (Fat-free basal)	S	♂	93	96	3		
	U	♀	103	103	0		
	V	♀	93	98	5	1.8	
	W	♂	98	100	2		
	W	♀	87	86	−1		
バター脂(対照) 1.5g Butter fat (Control)	S	♀	92	130	38		
	T	♂	81	125	44		
	T	♀	74	116	42	37.8	120
	V	♂	111	140	29		
	W	♀	94	130	36		
ナガス原油 1.5g Original fin whale oil	S	♀	97	131	34		
	T	♂	95	118	23		
	U	♂	95	132	37	31.6	100
	V	♀	94	129	35		
	W	♀	102	131	29		
4時間重合油 1.5g Polymerized fin whale oil (4 hrs.)	S	♀	104	128	24		
	T	♂	90	118	28		
	T	♀	80	115	35	28.4	90
	V	♂	104	138	34		
	W	♀	81	102	21		
18時間重合油 1.5g Polymerized fin whale oil (18 hrs.)	S	♂	108	137	29		
	T	♂	90	110	20		
	T	♀	86	114	28	25.6	79
	V	♀	95	120	25		
	W	♀	96	122	26		

第 92 表 供 試 油 の 消 化 率
Table 92. Digestibility of polymerized fin whale oil.

Fat-free の如し	糞中の粗脂肪 Crude fat in feces (%)	消化率 Coef. of digestibility (%)	糞中粗脂肪の性状 Fecal fat 沃素価 Iodine value	N_D^{40}
無添加 None (Fat-free basal)	3.87			
バター脂(対照) Butter fat (Control)	5.57	98.29	58.0	1.4716
ナガス原油 Original fin whale oil	7.85	96.02	66.8	1.4786
4時間重合油 Polymerized fin whale oil (4 hrs.)	6.10	97.77	75.3	1.4750
18時間重合油 Polymerized fin whale oil (18 hrs.)	7.06	96.81	85.3	1.4670

第 93 表 軽 度 重 合 ナ ガ ス 油 の 性 状
Table 93. Properties of slight polymerized fin whale oil.

N_D^{40}		1.4655
酸価	Acid value	1.38
沃素価	Iodine value	95.46
鹸化価	Sap. value	202.60
粘度(レッドウッド秒) Viscosity (Redwood sec.)	38°	188
	99°	49

第 94 表 動 物 試 験 結 果
Table 94. Feeding records of slight polymerized fin whale oil.
(11月15日～12月15日, Period : From Nov. 15 to Dec. 15, 1949)

供試油 Type of fat fed	系統 Brood series	性別 Sex	30日間の体重 Body weight (g) 開始時 Initial	終了時 Last day	増加量 Gained in 30 days	同平均 Mean wt. gained (g)	ナガス原油に対する増加比 Rate of increase
無添加 None (Fat-free basal)	C	♂	90	108	18	15.0	
	D	♀	65	80	15		
	E	♂	67	81	14		
	F	♀	67	80	13		
バター脂 (対照) 1.5 g Butter fat (Control)	C	♂	83	147	64	59.5	106
	D	♀	62	122	60		
	E	♀	63	115	52		
	F	♂	70	132	62		
ナガス原油 1.5 g Original fin whale oil	C	♀	90	149	59	56.3	100
	C	♂	83	144	61		
	D	♀	66	123	57		
	F	♂	64	112	48		
軽度重合油 1.5 g Slight polymerized fin whale oil	C	♀	90	143	53	54.5	99
	C	♂	97	154	57		
	D	♀	60	116	56		
	F	♂	73	125	52		

5. 考 察 Discussion

以上の結果より考察するに本章のはじめに述べた原則は誤りでないといえよう。即ち水産動物油はたとえ不飽和度の大なる状態でも酸化に対し安定な形になればその栄養価は低下しないといえる。

ただし筆者等の行つた試験程度では，実用に供する場合，なお完全とはいい切れぬ点がありこれは今後に残された問題である。

文 献

(1) H. Werner : Fette u. Seifen, **53**, 133 (1951)
(2) E. Hugel : ibid., **53**, 264 (1951)
(3) A. Farmer et al. : Science, **113**, 408 (1951)
(4) S. Lassen and E. K. Bacon : Arch. Biochem. Aug., 1 (1949)
(5) E. W. Crampton et al. : J. Nutrition, **43**, 431, 533 (1951)
44, 177 (1951)
49. 333 (1953)
(6) 佐々木，大武，宮崎：栄養と食糧 **3**, 139 (1951)
(7) 桜井，加藤，増原： 同 誌 **3**, 155 (1951)
(8) 柿沼他 10 名： 同 誌 **3**, 156 (1951)

第7章 総　括 Section 7. General Summary

本研究は水産動物油食用化の見地から天然に存在する不飽和酸の栄養価を主として検討したものである。

従来の研究によれば不飽和酸は二重結合数の増加に伴い栄養価は低下し，高度不飽和酸に至つては毒性さえも呈するとされていた。しかるに高等動物においてはアラキドン酸のごとき高度不飽和酸やリノレン酸等は必須脂肪酸として必要欠くべからざるものであることが知られているし，高等動物の体組織，とくに肝臓中には高度不飽和酸が必ず存在している。さらに魚類においては体組織に蓄積された高度不飽和酸がカロリー源として使用されている。また吾々はこれ等高度不飽和酸を含むものを食べても何等毒性を感じたことはない。

以上の点を勘案した結果筆者等は未変化高度不飽和酸には毒性はなく，栄養価も低くないであろうと推定した。この考えを証明するため，出来る限り精製した高度不飽和酸を製し，動物試験を行つた処，果して何ら毒性は現れず，白鼠は順調な発育を遂げ，対照として用いたオレイン酸にさほど劣らぬ栄養価を示した。

一方高度不飽和酸を室温で酸化せしめたものは白鼠に対し烈しい毒性を示し白鼠は数日にして斃死した。

本結果により，従来信じられていた高度不飽和酸の毒性とは高度不飽和酸そのものではなく，その酸化生成物に起因することを認めた。

また自仂酸化生成物が有毒であるという事実は，高度不飽和酸許りとは限らずリノール酸，オレイン酸等においても酸化が進めば同様であることを認めた。

不飽和酸は二重結合数に応じて，酸化を受ける速度に差があり，例えばリノール酸はオレイン酸の 12 倍，リノレン酸は 25 倍の速さで酸化されるという。また高度不飽和酸に至つては更に速かに酸化される。この点を考慮する時，従来なされていた油脂の栄養価測定試験は供試油を構成する脂肪酸が酸化を受ける程度を充分考えずに試験を行つていた疑いが多分にあり，試験の途中において試料を酸化させてしまい，従つて得られた結果も供試油本来の栄養価を示さなかつたといえよう。

以上の結果により，不飽和酸は二重結合数を増しても従来信じられていたほど栄養価は低下せぬことを認めた。

また不飽和酸を還元すると，その二重結合は酸化され易い位置のものから順次に還元されることが知られている。このことより予れば，酸化され易い高度不飽和酸においても部分水添により不安定な位置の二重結合が飽和されておればかなり沃素価が高くても酸化に対して安定となり，従つて栄養価は高く出る筈である。そこで高度不飽和酸を部分水添し従来行われている試験方法によつてその栄養価を測つた処，オレイン酸に較べ全く変らぬ結果を得た。また酸化を受け易い水産動物油を軽度に水素添加し，かなり沃素価の高い試料を製しその栄養価を検討した処，果して本試料の栄養価も高いことを認めた。

また重合操作により，分子中の不安定な二重結合を消失せしめたものについて試験し，略々同様の結果を得た。

以上の結果は何れも不飽和性と栄養価の間に大なる関係はないとする筆者等の考え方に適合すると共に水産動物油食用化の方向を明らかにしたといえよう。

次に不飽和酸が自仂酸化された場合，その酸化生成物中の有毒成分の本態を明らかとする為，アマニ油液体酸エチルの自仂酸化物を用い，尿素法により酸化生成物の分離を試み，尿素附加物を作らぬ部分に有毒成分が濃縮されることを見出した。このものの毒性は極めて強く，僅か 0.2 g の投与により，白鼠を斃死せしめる程であつた。

本試料中には自仂酸化の結果生じたアルデヒド，共軛酸，重合体，過酸化物等が存在することを認めたが，過酸化物以外のものの毒性はさほど強くないことを見出し，毒性の本態は過酸化物構造ら

しいと云う推定が成り立つた。

そこで沃度カリを用い氷醋酸の存在において過酸化物の大部分を消失せしめ白鼠に投与した処，毒性の大半は消失した。

この結果，不飽和酸の自仂酸化物中に生ずる毒性の本態は主として過酸化物であることが明らかになつたが，次に過酸化物を含む試料を食ドせしめた白鼠が如何なる径路によつて斃死せるやを知るため白鼠について試験を行つた結果，過酸化物を含む不飽和酸自仂酸化物は肝臓のミトコンドリア数を著しく減少せしめることを認め，さらに東大病理学教室斎藤，宇敷両氏に試験を依頼した結果，白鼠の腎臓の細尿管は拡張し，小腸粘膜に細胞浸潤が認められた。

以上の結果よりして，過酸化物は直接組織を犯すとともに酵素系をも破壊する如く思われた。

これ等の結果により高度不飽和酸に起因するといわれる魚油毒の本態も自ら明らかとなつたのでサンマ油を用い過酸化物を生ぜぬ如く留意して試験を行つた処，対照として用いたトリオレインを主成分とする茶油に劣らぬ栄養価を示した。

一方干物に含まれる油について検討した結果，沃素価高き油を含むサンマの如きは毒性を示し，とくに生干し程度のものは過酸化物を多量に含むため有毒であことを見出した。また魚粉に含まれる脂質の如く酸化の進んだものは過酸化物の含量少きため毒性はないがその栄養価は低いことを認めた。

また魚油にはアブラガレイ油の如く沃素価低く，従つて酸化され難いものも存在するが本油については特に試料保存に留意せずとも植物油同様の栄養価を示すことを認め，さらにアブラボウズ体油は植物油に類似せる脂肪酸組成を有することを見出したので，その栄養価を検討した結果，極めて優秀であることを認めた。また板鰓類肝油について調べ，不鹸化物及びビタミンA含量の少いものは一般にかなりの栄養価を有するとした。

また水産動物油のうちには特殊の不鹸化物を含むものがあるが，これ等の栄養価については既存の研究が少い為，二，三の試験を行つた。

即ち，サメ類肝油の特殊成分であるバチル，セラキル・アルコール等について調べた処，これ等は毒性はないが栄養価は低いことを見出した。またスクワレンを給与した白鼠の体各部には炭化水素量が増大することを認めた。さらに有歯鯨類の特殊成分であるオレイル・オレエート，セチル・オレエート等について試験した結果，従来の報告とは異り，オレイル・アルコールに限らずセチル・アルコールにおいても脂肪酸とエステルをなす場合は必ず白鼠に皮脂漏症を生ぜしめることを見出した。

即ち，本結果により従来皮脂漏症の発生原因として信じられていた「エステル結合の両側に一ケづゝの二重結合が存在せねばならぬ」という考えには誤りがあることを認めた。

本研究を行うにあたり，終始御指導を賜つた東海区水産研究所利用部長東秀雄博士，動物実験に協力された宮崎艶子，太田良子，倉持こう，新間富子の諸氏に対し衷心より感謝の意を表する。

STUDIES ON THE NUTRITIVE VALUE OF MARINE ANIMAL OILS

SINOPSIS

In marine animal oils the term "nutritive value" may be used in expressing different ideas which roughly fall under four categories : the calorific value, the value of essential fatty acids as vitamin F, the content of fat-soluble vitamins, and the calorific value of, or the presence of toxicity in, unsaponifiable matters. In the present work we have mainly studied the calorific value of lipides in the hope of obtaining some suggestions that might make it possible to process marine animal oils into the edible one. Another aspect of the studies has concerned with the calorific value of shark liver oils to see if all the fish oils were really as toxic as believed. Because unsaponifiable matters contained in marine animal oils —particularly in liver oil of some species of sharks— are much greater in quantity than in land animal oils.

According to the results of previous researches, the nutritive value of unsaturated fatty acids is depleted when the double bond in the fatty acids increases; highly unsaturated acids show toxic effects on the growth of animals. If this is actually the case as has been generally conceded for a long time, it might be surmised that to eat sardines, for example, in a large amount at a time or successively at short intervals would bring harmful effects on one's health. But let us remind of a fact that highly unsaturated acids are rapidly autoxidized when expose to air, (caution must be paid when the highly unsaturated fatty acids are administered to test animals). For this reason we assumed that the highly unsaturated acids might not be harmful at all as long as the fatty acids were well refined and remained free from autoxidation, and that the widely believed toxicity of highly unsaturated acids would be primarily caused, not with the unsaturation, but by the autoxidized products yielded in highly unsaturated acids.

In confirmation of this hypothesis, a sample of highly unsaturated acids extracted as genuinely as possible from sardine oil was administered to the rats. Just as we expected, the rats, showing no distaste for the diet prepared from non-autoxidized highly unsaturated acids, showed from the nutritive point of view the result almost as good as those fed with oleic acid (control). However, when the other group of the animals had received the diet which contained highly unsaturated acids obtained from the same source, but autoxidized by atmospheric oxygen, they all perished after losing their weight.

On the basis of these findings, we have come to the conclusion that highly unsaturated acids contained in fresh fish will never be detrimental to the health of animals. In an attempt to see if this is applicable to all the other members of natural unsaturated fatty acids as well, the similar feeding experiment, using ethyl ester of liquid acids of linseed oil, was carried out and attained the result entirely identical with that of the proceeding test. These results seemed to suggest, on the one hand, that all the unsaturated fatty acids would become harmful, once they autoxidized themselves, even though some of them (e. g. oleic acid) may not be so easily autoxidized as the other.

On the other hand, of all the autoxidized products such as peroxide, conjugated acids, polymerized products, aldehydes, ketones etc., only a few were supposed to be highly toxic while the majority might be rather mild in toxicity. Therefore, an experiment was conducted to determine which kind of materials would be most responsible for toxic effects, separating toxic products from non-toxic ones by solvent extraction, chromatography, urea complexes, etc. The results of animal test of the separates was indicative that the fraction which did not produce urea adduct was most toxic. Supplementary experiments led us to an assumption that the toxic effects should certainly be attributable mainly to the production of peroxide-structure. In order to prove this assumption the peroxide was eliminated from autoxidized products by Lea's peroxide determination method. In consequence, the peroxide-free products turned out non-toxic: the same result was obtained from peroxide-free products of autoxidized highly unsaturated fatty acids. A knowledge derived from these observations is that the most toxic structure in autoxidized unsaturated acids is peroxide which has been produced at the beginning of the autoxidation.

Another feeding experiment conducted with oil of salted and dried fishes gave out the result in which the oil of salted-dried saury (peroxide value 65) indicated toxic effects, while the oil of dried herring (peroxide value 14) favorable effects, on the growth of rats. From the above findings it may be justifiable to conclude that the nutritive value of oils of salted-dried fishes is influenced by the degree of autoxidation, and that if the original oil shows a high iodine number, the nutritive value becomes lower when autoxidized.

The studies on the nutritive value of shark liver oils have made it clear that the liver oils of various species such as angel shark, ground shark, dog fish, goblin shark, sting ray and thresher shark showed good effects upon the growth of rats. However, the liver oils of *Etmopterus* sp. and hammerhead shark were found much inferior in the nutritive value to those of the former species. And we observed that when squalene is fed to rats, hydrocarbon can be recovered from hair, skin, muscle, and intestine.

Examining the seborrhea forming activity of ester of fatty acids with higher alcohols upon the rats, we have found that seborrhea was formed with either oleyl oleate, cetyl oleate, oleyl stearate, octadecyl oleate, or partially hydrogenated product of oleyl oleate. After the feeding experiment, the rats were put to death to analysis the properties of their body fats. Then it was observed that the lipid of the viscera and muscle of rats fed with oleyl oleate had low saponification number and contained much unsaponifiable matters, thus the oleyl oleate given is presumed to deposite as it is in the tissue and to cause seborrhea.

The conclusion drawn from these experiments is that in preparation of edible fish oil an adequate caution must be taken so as to prevent the autoxidation of the material oil. The view has been verified when samples of fish oil were made slightly hydrogenated or polymerized to compare with the original oils, for the treated oils were found, as anticipated, more nutrious than the originals.

昭和 30 年 11 月 25 日 印 刷
昭和 30 年 12 月 1 日 発 行

発行所　水産庁東海区水産研究所
東京都中央区月島西河岸通 12—2

発行者　源 生 一 太 郎
東京都中央区月島西河岸通 12—2

印刷者　加 藤 松 次
東京都中野区江古田 3—1223

印刷所　株式会社 東 海 書 房
東京都中野区江古田 3—1223
電 話 中 野 (38) 4 1 0 1